

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 C 69/74**

⑥ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 61/04

A 01 N 9/08

A 01 N 9/24

A 61 K 31/215

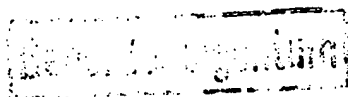
**DEUTSCHES PATENTAMT**



Document FP9

Appl. No. 10/584,403

**DE 27 42 546 A 1**



⑪

# Offenlegungsschrift

**27 42 546**

⑫

Aktenzeichen:

P 27 42 546.3

⑬

Anmeldetag:

21. 9. 77

⑭

Offenlegungstag:

23. 3. 78

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

21. 9. 76 Frankreich 7628279

19. 7. 77 Frankreich 7722078

⑲

Bezeichnung:

Neue Ester von Cyclopropan-carbonsäuren mit einem polyhalogenierten Substituenten, Verfahren zu deren Herstellung und pestizide Zusammensetzungen

⑳

Anmelder:

Roussel-Uclaf S.A., Paris

㉑

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;  
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 8000 München

㉒

Erfinder:

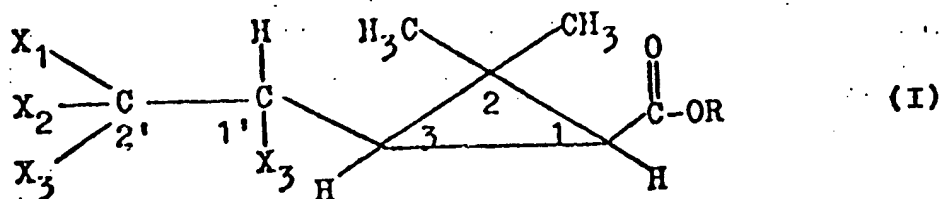
Martel, Jacques, Dr., Bondy; Tessier, Jean, Vincennes;  
Demoute, Jean-Pierre, Montreuil-sous-Bois (Frankreich)

**DE 27 42 546 A 1**

**BEST AVAILABLE COPY**

P a t e n t a n s p r ü c h e  
=====

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I:



in allen ihrer möglichen Isomeren-Formen, worin

$X_1$  ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,

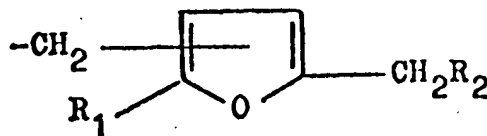
$X_2$ , das gleich mit oder verschieden von  $X_1$  sein kann, ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet,

$X_3$  ein Chlor-, Brom- oder Jodatom darstellt und worin

R darstellt:

entweder einen Benzylrest, gegebenenfalls substituiert durch einen oder mehrere Reste ausgewählt aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxyresten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkadienylresten mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, dem Methylendioxyrest, dem Benzylrest, den Halogenatomen,

oder eine Gruppe



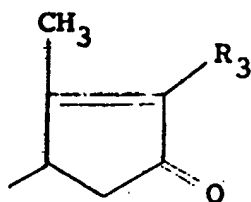
worin der Substituent  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder den Methylrest bedeutet und der Substituent  $R_2$  einen monocyclischen Arylrest oder eine Gruppe  $-CH_2-C\equiv CH$  darstellt, und insbesondere eine 5-Benzyl-3-furylmethyl-Gruppe,

oder eine Gruppe

2

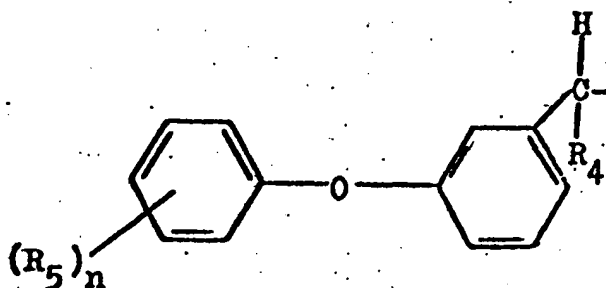
- 101 -

2742546



worin  $R_3$  einen organischen aliphatischen Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Unsättigungen und insbesondere den Vinyl-, Propen-1-yl-, Buta-1,3-dienyl- oder Buten-1-yl-Rest bedeutet,

oder eine Gruppe



worin  $R_4$  ein Wasserstoffatom, eine Gruppe

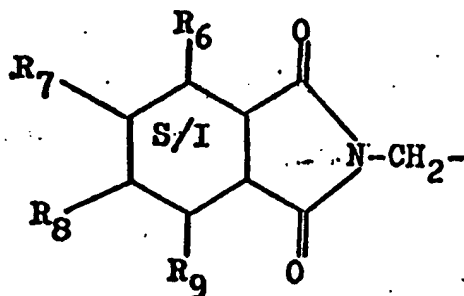


oder eine Gruppe



darstellt und  $R_5$  ein Chloratom oder einen Methylrest bedeutet und  $n$  die Zahlen 0, 1 oder 2 darstellt, und insbesondere die 3-Phenoxybenzyl-,  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Äthynyl-3-phenoxybenzyl-Gruppe,

oder eine Gruppe



809812/1015

worin die Substituenten  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  Wasserstoff, ein Chloratom oder einen Methylrest bedeuten und worin das Symbol S/I einen aromatischen Cyclus oder einen analogen Dihydro- oder Tetrahydro-Ring anzeigt.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, worin der saure Rest dieser Ester in der 1R-cis- oder 1R-trans-Struktur vorliegt.
3. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, worin der saure Rest dieser Ester in der dl-cis- oder dl-trans-Struktur vorliegt.
4. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in Form des Gemischs der Ester, worin der saure Rest in der dl-cis- oder dl-trans-Struktur vorliegt.
5. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, worin  $X_1$  ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet,  $X_2$  identisch mit  $X_1$  ist und ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet und  $X_3$  und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen beibehalten.
6. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, worin  $X_1$  ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet,  $X_2$  von  $X_1$  unterschiedlich ist und ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt und  $X_3$  und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen beibehalten.
7. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, worin  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen und R einen 5-Benzyl-3-furymethylalkohol-Rest, einen 1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-Rest, einen 3-Phenoxybenzylalkohol-Rest, einen  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol-Rest darstellt, wobei diese Alkohole racemisch oder optisch aktiv sein können.

2742546

8. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, worin  $X_1$  ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet,  $X_2$  identisch mit  $X_1$  ist und ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,  $X_3$  ein Chlor-, Brom- oder Jodatom darstellt und R einen 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol-Rest, einen 1-Oxo-2-allyl-3-methylcyclopent-2-en-4-yl-Rest, einen 3-Phenoxybenzylalkohol-Rest, einen  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol-Rest bedeutet, wobei diese Alkohole racemisch oder optisch aktiv sein können.
9. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in Form der Isomeren A, in Form der Isomeren B auf Grund des Vorhandenseins des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in 1'-Stellung der Formel I oder in Form eines Gemischs dieser Isomeren mit den folgenden Bezeichnungen:
- (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat und
- (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.
10. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in Form der Isomeren A, in Form der Isomeren B wegen der Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in 1'-Stellung der Formel I oder in Form des Gemischs dieser Isomeren mit den folgenden Namen:
- (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,
- (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,
- (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,
- 5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

809812/1015

2742546

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat und

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

11. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in Form der Isomeren A oder in Form der Isomeren B wegen des Vorhandenseins des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in 1'-Stellung der Formel I oder in Form des Gemischs dieser Isomeren mit den folgenden Namen:

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

809812/1016

2742546

- (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
(R,S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
(S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
(S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(dl-cis-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  
5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

809812/1015

(S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

(S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

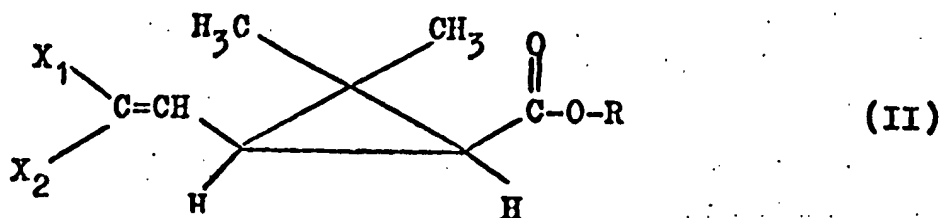
(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat und

3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2'-fluor-2'-chlor-2',1'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

12. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in Form des Gemischs der Stereoisomeren der cis- und trans-Struktur in jedmöglichen Anteilen.
13. Verbindungen gemäß Anspruch 12 in Form der Gemische der Stereoisomeren mit cis- und trans-Struktur in den Gewichtsanteilen 20/80, 50/50 oder 80/20.
14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einen Ester der allgemeinen Formel II:

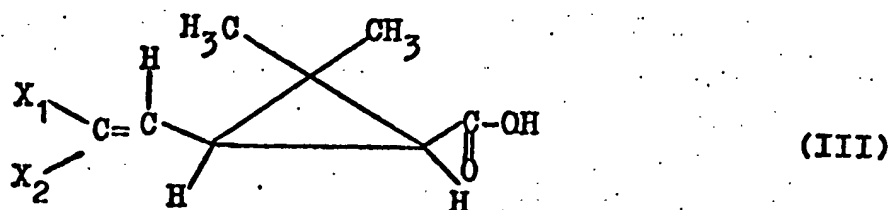


2742546

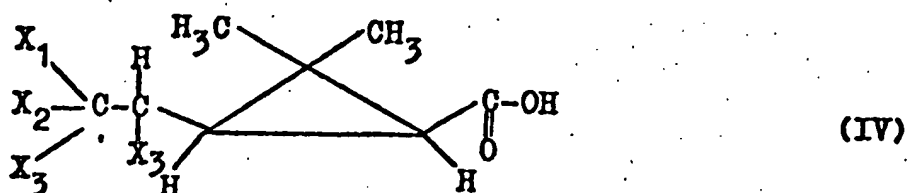


worin  $X_1$ ,  $X_2$  und R die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, wobei dieser Ester der Formel II in irgendeiner seiner Isomeren-Formen vorliegt, ein Chlorierungs-, Bromierungs- oder Jodierungsmittel einwirken läßt, das dazu geeignet ist,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  oder  $I_2$  an die Doppelbindung der Seitenkette der Cyclopropancarbonsäure zu binden.

15. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Säure der allgemeinen Formel III:



worin  $X_1$  und  $X_2$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen und die Säure III in jeder möglichen ihrer Isomeren-Formen vorliegt, ein Chlorierungs-, Bromierungs- oder Jodierungsmittel einwirken läßt, das dazu geeignet ist,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  oder  $I_2$  an die Seitenkette der Säure III zu binden, worauf man auf die resultierende Säure der allgemeinen Formel IV:

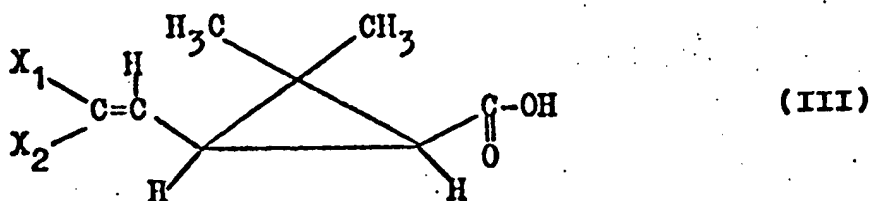


worin  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder auf eines ihrer funktionellen Derivate einen Alkohol R-OH oder eines seiner funktionellen Derivate

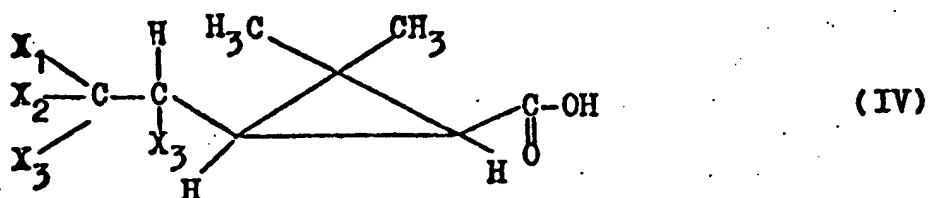
809812/1015

einwirken läßt, wobei R die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als funktionelles Derivat der Säure IV das Chlorid dieser Säure verwendet.
17. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein funktionelles Derivat einer Säure der allgemeinen Formel III:



worin  $X_1$  und  $X_2$  die angegebenen Bedeutungen aufweisen und wobei dieses funktionelle Derivat der Säure III in irgendeiner der Isomeren-Formen vorliegt, ein Chlorierungs-, Bromierungs- oder Jodierungsmittel einwirken läßt, das dazu geeignet ist,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  oder  $I_2$  an die Seitenkette des funktionellen Derivats der Säure III zu binden, worauf man das erhaltene funktionelle Derivat der Säure IV:

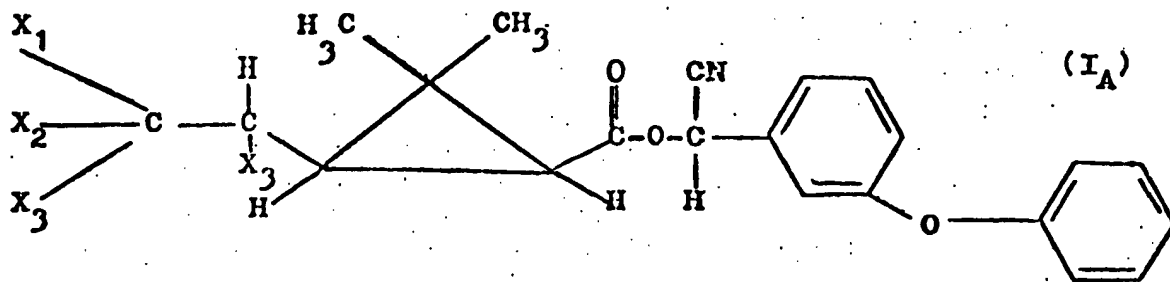


worin  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem Alkohol R-OH oder einem seiner funktionellen Derivate umgesetzt, worin R die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist.

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14, 15 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenierungsmittel Chlor, Brom oder Jod verwendet.
19. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als funktionelles Derivat der Säure III und als funktionelles Derivat der Säure IV die Chloride dieser Säuren verwendet.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man das Chlorid der Säure IV auf den Alkohol R-OH, worin R die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist, in Anwesenheit einer tertiären Base einwirken läßt.
21. Insektizide Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Prinzip mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 enthalten.
22. Insektizide Zusammensetzungen gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wirksames Prinzip mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 9 oder 10 enthalten.
23. Insektizide Zusammensetzungen gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Prinzip mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 11 enthalten.
24. Insektizide Zusammensetzungen gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Prinzip mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 12 oder 13 enthalten.
25. Insektizide Zusammensetzungen gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie außer den wirksamen Prinzipien ein synergisierendes Mittel für Pyrethrinoid-Verbindungen enthalten.

26. Akarizide Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Material mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in jeglicher möglichen Isomeren-Form enthält.
27. Akarizide Zusammensetzungen gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Material mindestens eine der folgenden Verbindungen enthalten:
- die Isomeren A und B des (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylats,
- die Isomeren A und B des (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylats.
28. Nematizide Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Material mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 in jeglicher möglichen Isomeren-Form enthalten.
29. Nematizide Zusammensetzungen gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Material mindestens eine der folgenden Verbindungen enthalten:
- die Isomeren A und B des (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylats,
- die Isomeren A und B des (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylats.
30. Antifungide Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Material mindestens eine der Verbindungen der Formel I<sub>A</sub>

2742546



enthalten, worin

X<sub>1</sub> ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,

X<sub>2</sub>, das gleich mit oder verschieden von X<sub>1</sub> ist, ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet und

X<sub>3</sub> ein Chlor-, Brom- oder Jodatom darstellt.

31. Antifungide Zusammensetzungen gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Prinzip mindestens eine der folgenden Verbindungen enthalten:

(S)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[2',2',2',1'-(R,S)-tetrabromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat,

(S)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[2',2'-dichlor-2',1'-(R,S)-dibromäthyl]-cyclopropan-1-Carboxylat.

32. Pharmazeutische Zusammensetzungen zur veterinärmedizinischen Verwendung, geeignet zur Bekämpfung von Erkrankungen, die durch Akarien hervorgerufen werden, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aktives Material mindestens eine der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 enthalten.

33. Pharmazeutische Zusammensetzungen zur veterinärmedizinischen Verwendung gemäß Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie außer den aktiven Prinzipien ein synergistisches Mittel für Pyrethrinoide enthalten.

809812/1015

34. Zusammensetzungen zur Ernährung von Tieren, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem zusammengesetzten, für Tiere geeigneten Futtermittel bestehen und außerdem mindestens eine der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 enthalten.

...

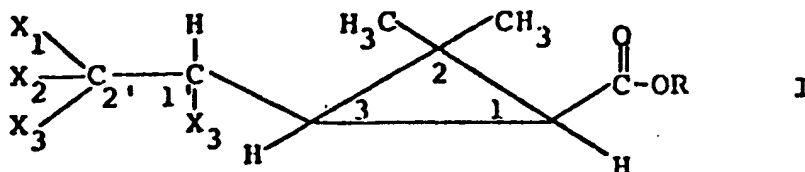
8 MÜNCHEN 2,  
 BRÄUHAUSSTRASSE 4  
 TELEFON: SAMMEL-NR. 225341  
 TELEGRAMME: ZUMPAT  
 TELEX 529979

12/N  
 Cas 1761 F/a/D

ROUSSEL-UCLAF, Paris/Frankreich  
 =====

Neue Ester von Cyclopropan-carbonsäuren  
 =====  
 mit einem polyhalogenierten Substituenten,  
 =====  
 Verfahren zu deren Herstellung  
 =====  
 und pestizide Zusammensetzungen  
 =====

Die Erfindung betrifft neue Ester von Cyclopropan-carbon-  
 säuren mit einem polyhalogenierten Substituenten in allen  
 möglichen isomeren Formen der allgemeinen Formel I:



worin

X<sub>1</sub> ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet,

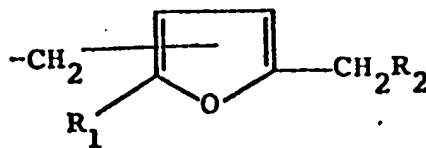
$X_2$ , das die gleiche oder eine unterschiedliche Bedeutung wie  $X_1$  haben kann, ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,

$X_3$  ein Chlor-, Brom- oder Jodatome bedeutet und

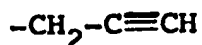
R die Bedeutung hat von:

entweder einem gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe von Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenylresten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyloxyresten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkadienylresten mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, dem Methylendioxyrest, dem Benzylrest, den Halogenatomen substituierten Benzylrest

oder einer Gruppe



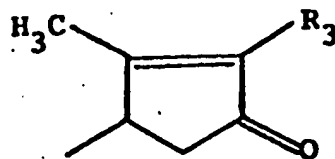
worin der Substituent  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und der Substituent  $R_2$  einen monocyclischen Arylrest oder eine Gruppe



bedeutet,

und insbesondere einer 5-Benzyl-3-furylmethyl-Gruppe

oder einer Gruppe

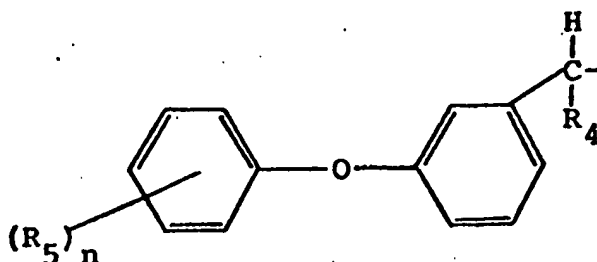


worin  $R_3$  einen organischen aliphatischen Rest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Unsättigungen und insbesondere den Vinyl-, Propen-1-yl-, Buta-1,3-dienyl oder Buten-1-yl-Rest bedeutet,

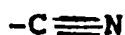
809812/1015



oder einer Gruppe



worin  $R_4$  ein Wasserstoffatom, eine Gruppe

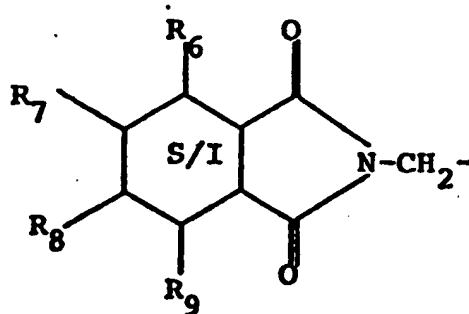


oder eine Gruppe



darstellt und  $R_5$  ein Chloratom oder einen Methylrest bedeutet und  $n$  eine Zahl von 0, 1 oder 2 bedeutet, und insbesondere der 3-Phenoxybenzyl-,  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl- oder  $\alpha$ -Äthynyl-3-phenoxybenzyl-Gruppe,

oder einer Gruppe



worin die Substituenten  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  und  $R_9$  Wasserstoff, ein Chloratom oder einen Methylrest darstellen und worin das Symbol S/I einen aromatischen Ring oder einen analogen Dihydro- oder Tetrahydro-Ring darstellt.

In üblicher Weise stellt in dem Alkoholrest der Ester der Formel I, falls  $n$  die Bedeutung von 0 hat, der Kern, an den der Substituent  $R_5$  gebunden ist, einen benzolischen Rest bzw. Benzolrest dar.

Die Ester der Formel I können in zahlreichen isomeren Formen vorliegen. Tatsächlich weisen die Cyclopropan-carbonsäuren, die den sauren Teil der Ester der Formel I bilden, im allgemeinen 3 asymmetrische Kohlenstoffatome auf, d.h. die asymmetrischen Kohlenstoffatome in 1- und 3-Stellung des Cyclopropan-Ringes und das asymmetrische Kohlenstoffatom in der 1'-Stellung der in der 3-Stellung gebundenen polyhalogenierten Äthyl-Seitenkette.

Für den Fall, daß alle drei Substituenten  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  voneinander verschieden sind, kann ein weiteres asymmetrisches Kohlenstoffatom in der 2'-Stellung der polyhalogenierten Äthyl-Seitenkette vorliegen.

Darüber hinaus kann der Alkohol R-OH, der den alkoholischen Rest des Esters der Formel I bildet, ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und/oder eine oder mehrere Doppelbindungen beitragen, die zu einer E/Z-Isomerie führen.

Die erfindungsgemäßen Ester der Formel I umfassen für eine vorgegebene Definition der Substituenten  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  und R alle Verbindungen, die sich aus der Kombination eines Isomeren (racemisch oder optisch aktiv) ergeben, die aus dem Vorhandensein verschiedener asymmetrischer Kohlenstoffatome des sauren Teils des Moleküls mit einem Isomeren (racemisch oder optisch aktiv) entsprechend dem alkoholischen Teil entstehen.

Für den Fall, daß die Substituenten  $X_1$  und  $X_2$  identisch sind, können für eine bestimmte sterische Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome in 1- und 3-Stellung des Cyclopropan-Ringes sowie für eine bestimmte Struktur des alkoholischen Teils (der selbst ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome und/oder eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten kann, die zu einer E/Z-Isomerie führen) zwei diastereoisomere Formen der Ester (I) oder der entsprechenden Säuren (K) auf Grund des Vorhandenseins des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in 1'-Stellung vorliegen und wirksam insbesondere

durch ihr NMR-Spektrum oder ihre Wanderungsgeschwindigkeit bei der Dünnschichtchromatographie charakterisiert werden. Diese Isomeren können im allgemeinen, insbesondere durch Chromatographie, getrennt und im reinen Zustand isoliert werden. Diese beiden Diastereoisomeren werden im folgenden als Isomere (A) und (B) bezeichnet.

Unter den erfindungsgemäßen Estern I seien insbesondere die genannt, worin die Cyclopropan-carbonsäuren (K), die den sauren Teil dieser Ester bilden, der Struktur (1R,cis) oder (1R,trans) angehören und deren Namen im folgenden aufgeführt sind:

die 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(1',2',2'-tribromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

die 2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dichlor-2'-bromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;

- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2',2'-trichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2'-chloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dichlor-2'-fluoräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2'-fluoräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-fluor-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-brom-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2',2'-trichlor-2'-fluoräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2'-chlor-2'-fluoräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2',2'-trichlor-2'-bromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(1',2',2'-tribrom-2'-chloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-fluor-1',2',2'-tribromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-brom-2'-fluor-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-fluor-2'-chlor-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-fluor-2'-brom-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren;
- die 2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-2'-brom-2',1'-dijod-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäuren.

2742546

Es versteht sich, daß sich die erfindungsgemäßen Ester I auch von Cyclopropan-carbonsäuren (K) der Struktur (1S,cis) oder (1S,trans) herleiten können. In gleicher Weise können diese Ester I von Cyclopropan-carbonsäuren (K) mit der Struktur dl-cis [äquimolekulares Gemisch von (1R,cis) und (1S,cis)] oder dl-trans [äquimolekulares Gemisch von (1R,trans) und (1S,trans)] oder von Gemischen von Säuren der Struktur dl-cis und Säuren der Struktur dl-trans herkommen.

Die Erfindung betrifft insbesondere die Verbindungen der allgemeinen Formel I, die dadurch charakterisiert sind, daß der saure Teil dieser Ester die Struktur (1R,cis) oder (1R,trans) aufweist, sowie die Verbindungen der allgemeinen Formel I, die dadurch charakterisiert sind, daß der saure Teil dieser Ester die Struktur dl-cis oder dl-trans aufweist, und die Verbindungen der allgemeinen Formel I, die dadurch charakterisiert sind, daß sie aus einem Gemisch von Estern bestehen, deren saurer Teil der dl-cis- oder dl-trans-Struktur angehört.

Unter den Alkoholen, die den alkoholischen Teil der erfindungsgemäßen Ester bilden, seien insbesondere genannt der Benzylalkohol, 2,5-Dimethyl-4-allylbenzylalkohol, 5-Benzyl-3-furylmethanol, 5-(Propin-2'-yl)-2-methyl-3-furylmethanol (oder Kikuthrol), das 5-(Propin-2'-yl)-2-furylmethanol (oder Prothrol), das 1-Oxo-2-allyl-3-methylcyclopent-2-en-4-ol (oder Allethrolon), das 1-Oxo-2-(2',4'-pentadienyl)-3-methylcyclopent-2-en-4-ol, das 1-Oxo-2-(2'-butenyl)-3-methylcyclopent-2-en-4-ol, der 3-Phenoxybenzylalkohol, der  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol, der  $\alpha$ -Äthinyl-3-phenoxybenzylalkohol, der 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethylalkohol und insbesondere die optisch aktiven Formen derjenigen dieser Alkohole, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweisen.

Unter den Verbindungen der allgemeinen Formel I seien insbesondere die genannt, die dadurch charakterisiert sind, daß  $X_1$  ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,  $X_2$  identisch

809812/1015

mit  $X_1$  ist und ein Fluor-, Chlor oder Bromatom darstellt, und  $X_3$  und R die vorstehend angegebenen Bedeutungen beibehalten, die Verbindungen, die dadurch charakterisiert sind, daß  $X_1$  ein Wasserstoffatom, Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,  $X_2$  unterschiedlich von  $X_1$  ist und ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet und  $X_3$  und R die vorstehend angegebenen Bedeutungen beibehalten, die Verbindungen, die dadurch charakterisiert sind, daß  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen beibehalten und R einen Rest des 5-Benzyl-3-furylmethylalkohols, einen 1-Oxo-2-allyl-3-methylcyclopent-2-en-4-yl-Rest, einen Rest des 3-Phenoxybenzylalkohols, einen Rest des  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohols bedeutet, wobei diese Alkohole racemisch oder optisch aktiv sein können, sowie die Verbindungen, die dadurch charakterisiert sind, daß  $X_1$  ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet,  $X_2$  identisch mit  $X_1$  ist und ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom bedeutet,  $X_3$  ein Chlor-, Brom- oder Jodatome darstellt und R einen Rest des 5-Benzyl-3-furylmethylalkohols, einen 1-Oxo-2-allyl-3-methylcyclopent-2-en-4-yl-Rest, einen Rest des 3-Phenoxybenzylalkohols, einen Rest des  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohols, wobei diese Alkohole racemisch oder optisch aktiv sein können, darstellt.

Die Verbindungen der Formel I in Form ihrer Isomeren (A), in Form ihrer Isomeren (B), auf Grund des Vorhandenseins des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der 1'-Stellung der Formel I oder in Form von Gemischen dieser Isomeren mit den folgenden Namen:

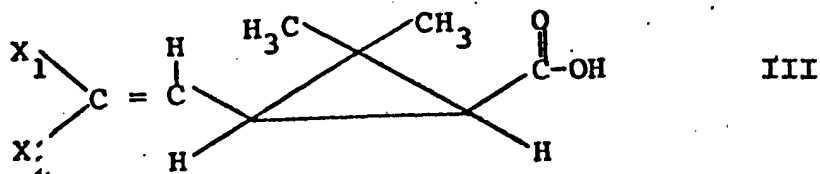
(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R, cis-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat;

(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R, cis-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

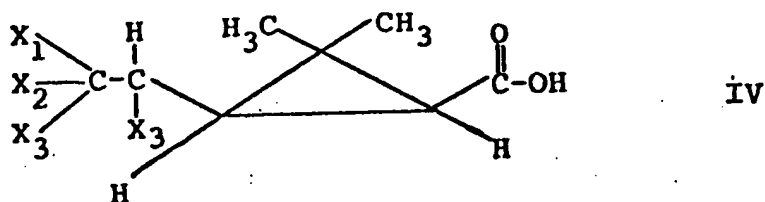
sind von besonderem Interesse.



Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Säure der allgemeinen Formel III:



worin  $X_1$  und  $X_2$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen und wobei die Säure III in Form irgendeines ihrer Isomeren vorliegt, mit einem Chlorierungs-, Bromierungs- oder Jodierungsmittel umgesetzt, das dazu geeignet ist,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$  an die Seitenkette der Säure III zu fixieren, worauf man die resultierende Säure der allgemeinen Formel IV:



worin  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder eines ihrer funktionellen Derivate mit einem Alkohol ROH oder einem seiner funktionellen Derivate, worin R die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist, umgesetzt.

Dieses vorstehende Verfahren wird als Verfahren B bezeichnet.

Als Halogenierungsmittel für die Säuren III verwendet man insbesondere Chlor, Brom oder Jod, und die Halogenierung der Säuren III wird dann in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, das nicht mit dem Chlor, Brom oder Jod reagiert, wie Essigsäure, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid.

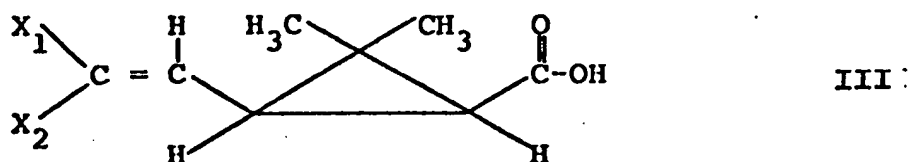
Das funktionelle Derivat der Säure IV, das zur Durchführung der Veresterung mit dem Alkohol ROH oder einem funktionellen Derivat dieses Alkohols verwendet wird, ist insbesondere das Chlorid, Anhydrid oder gemischte Anhydrid, ein niedriger Alkylester,



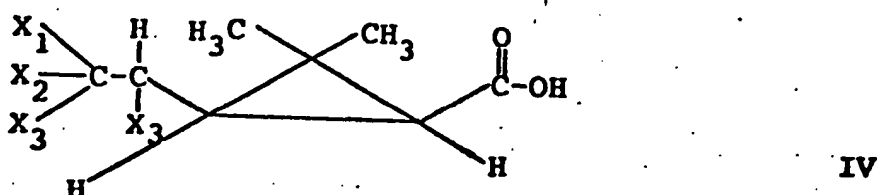
2742546

ein Metallsalz oder ein Salz mit einer organischen Base der Säure III, und das funktionelle Derivat des Alkohols kann ein Chlorid, Bromid oder ein Sulfonat dieses Alkohols sein.

Eine Ausführungsform des Verfahrens  $\beta$  zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, die ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung darstellt, ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein funktionelles Derivat einer Säure der allgemeinen Formel III:



worin  $X_1$  und  $X_2$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen und das in einer beliebigen seiner isomeren Formen vorliegt, mit einem Chlorierungs-, Bromierungs- oder Jodierungsmittel umgesetzt, das dazu geeignet ist,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  oder  $\text{I}_2$  an die Seitenkette des funktionellen Derivats der Säure III zu binden, worauf man das resultierende funktionelle Derivat der Säure IV:



worin  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die vorstehend angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit einem Alkohol ROH oder einem seiner funktionellen Derivate, worin R die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist, umgesetzt.

Dieses vorstehende Verfahren wird als Verfahren  $\gamma$  bezeichnet.

Das zur Bewirkung der Halogenierung des funktionellen Derivats der Säure III verwendete Mittel ist vorzugsweise Chlor, Brom oder Jod, und die Halogenierung wird dann in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, das nicht mit dem Chlor, Brom oder Jod reagiert, wie Essigsäure, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid.

809812/1015

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, ausgehend von Säuren IV oder funktionellen Derivaten der Säuren IV gemäß den Verfahren  $\beta$  und  $\gamma$  der Erfindung, setzt man eine Säure IV oder eines ihrer funktionellen Derivate mit dem Alkohol ROH oder einem funktionellen Derivat dieses Alkohols um.

Beispielsweise kann man die Veresterung durch Einwirken der Säure IV, des Chlorids, des Anhydrids oder eines gemischten Anhydrids dieser Säure IV auf einen Alkohol ROH bewirken. Man kann auch die Umesterungsmethode verwenden, wobei man einen Ester eines niedrigen Alkohols der Säure IV mit dem Alkohol ROH, insbesondere in Anwesenheit eines basischen Katalysators, umsetzt. Man kann auch ein Salz der Säure IV, beispielsweise ein Alkalimetall-, Silber- oder Triäthylaminsalz, mit einem funktionellen Derivat des Alkohols ROH, wie einem Chlorid, einem Bromid oder einem Sulfonat, umsetzen.

Man kann auch andere klassische Verfahrensweisen zur Veresterung der Säure IV oder eines ihrer funktionellen Derivate mit dem Alkohol ROH oder einem seiner funktionellen Derivate anwenden, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens  $\beta$  besteht darin, als funktionelles Derivat der Säure IV das Chlorid dieser Säure zu verwenden.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens  $\gamma$  besteht darin, als funktionelles Derivat der Säure III und als funktionelles Derivat der Säure IV die Chloride dieser Säuren zu verwenden.

Die Veresterung des Chlorids der Säure IV mit dem Alkohol RO wird dann bequem in Anwesenheit einer tertiären Base, wie Pyridin oder Triäthylamin, durchgeführt.

In allgemeiner Weise werden die Ester II, die Säuren III und die funktionellen Derivate der Säuren III, die als Ausgangs-

2742546

materialien für die erfindungsgemäßen Verfahrensweisen verwendet werden insbesondere in den FR-PSen 2 185 612 und 2 240 914 beschrieben oder können nach Methoden hergestellt werden, die analog den in diesen Patentschriften beschriebenen sind.

Für den Fall, daß die Reste  $X_1$  und  $X_2$  Halogenatome darstellen,  $X_1$  von  $X_2$  unterschiedlich ist, werden die Ester II, die Säuren III und ihre funktionellen Derivate in der Dissertation von Dale Gordon Brown (Denton, Texas) vom Dezember 1974 mit dem Titel "Structure - activity studies of halo pyrethroids" beschrieben oder können nach Methoden hergestellt werden, die analog zu den in dieser Abhandlung beschriebenen sind.

Es versteht sich, daß die Ester II, die als Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren  $\alpha$  verwendet werden, in zahlreichen isomeren Formen vorliegen, wobei diese Formen sich von der Existenz von asymmetrischen Kohlenstoffatomen in den 1- und 3-Stellungen des Cyclopropan-Ringes sowie von dem eventuellen Vorhandensein in dem alkoholischen Teil von entweder einem oder mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen oder einer oder mehreren Doppelbindungen, die Anlaß zu einer E/Z-Isomerie geben, ableiten.

In gleicher Weise liegen die Säuren III oder ihre funktionellen Derivate, die als Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäßen Verfahren  $\beta$  und  $\gamma$  verwendet werden, in verschiedenen Isomeren-Formen vor, die von den asymmetrischen Kohlenstoffatomen in 1- und 3-Stellung des Cyclopropan-Ringes herkommen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I besitzen außergewöhnliche insektizide Eigenschaften, insbesondere ein äußerst intensives Tötungsvermögen sowie eine sehr gute Stabilität gegenüber atmosphärischen Einwirkungen (Hitze, Licht, Feuchtigkeit).

Diese Verbindungen sind besonders gut zur Anwendung bei der Bekämpfung von Insekten auf dem landwirtschaftlichen Gebiet geeignet. Beispielsweise ermöglichen sie die wirksame Bekämpfung von Blattläusen, Larven von Schmetterlingen bzw. Schuppenflüglern und Kleopteren.

Sie werden vorzugsweise in Dosierungen von 1 g bis 100 g des aktiven Materials pro Hektar verwendet. Wegen ihrer raschen Wirkung können diese Verbindungen auch als Insektizide auf dem Haushaltssektor verwendet werden.

Die insektizide Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen kann insbesondere durch Untersuchungen an Stubenfliegen, an *Spodoptera littoralis* sowie an Larven von *Epilachna varivestris*, an *Sitophilus granarius* und *Tribolium castaneum* sowie an *Blatella Germanica* veranschaulicht werden.

Diese Untersuchungen werden später im experimentellen Teil beschrieben.

Die Erfindung betrifft auch insektizide Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als wirksames Prinzip mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie vorstehend definiert, und insbesondere die insektiziden Zusammensetzungen enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als wirksames Prinzip mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I in Form der Isomeren (A), in Form der Isomeren (B) auf Grund der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in Stellung 1' der Formel I oder in Form eines Gemischs dieser Isomeren enthalten, deren Namen vorstehend erwähnt wurden.

Das aktive Material oder die aktiven Materialien können gegebenenfalls mit einem oder mehreren anderen pestiziden Mitteln versetzt werden. Diese Zusammensetzungen können in Form von Pulvern, Granulaten, Suspensionen, Emulsionen, Lösungen, Lösungen für Aerosole, brennbaren Bändern, Ködern oder anderen Präparaten vorliegen, die üblicherweise auf dem Gebiet

2742546

solcher Zusammensetzungen verwendet werden.

Außer dem wirksamen Prinzip enthalten diese Zusammensetzungen im allgemeinen ein Vehikel bzw. einen Träger und/oder ein oberflächenaktives nicht-ionisches Mittel, das unter anderem eine gleichmäßige Dispersion der die Mischung bildenden Substanzen sichert. Das verwendete Vehikel kann eine Flüssigkeit, wie Wasser, Alkohol, die Kohlenwasserstoffe oder andere organische Lösungsmittel, ein Mineralöl, ein Öl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, ein Pulver, wie Talkum, Tonerden, Silicate, Kieselgur oder ein brennbarer Feststoff sein, wie Tabu-Pulver (oder Pyrethrum-Mark).

Um die insektizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen zu erhöhen, kann man sie mit üblichen Synergisten, die in ähnlichen Fällen verwendet werden, versetzen, wie 1-(2,5,8-Trioxa-dodecyl-2-propyl-4,5-methylenedioxy)-benzol (oder Piperonylbutoxid), N-(2-Äthylheptyl)-bicyclo[2.2.1]5-hepten-2,3-dicarboximid, Piperonyl-bis-2-(2'-n-butoxyäthoxy)-äthylacetal (oder Tropital).

Diese insektiziden Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise zwischen 0,005 und 10 Gewichts-% des aktiven Materials.

Die Erfindung betrifft daher insbesondere insektizide Zusammensetzungen, die wie vorstehend definiert sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie außer dem wirksamen Prinzip oder den wirksamen Prinzipien ein synergistisches Mittel enthalten, und insbesondere Piperonylbutoxid als synergistisches Mittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel I, wie sie vorstehend definiert wurden, besitzen darüber hinaus interessante akarizide und nematizide Eigenschaften.

Die nachstehend angegebenen Untersuchungen an Tetranychus urticae und an Ditylenchus myceliophagus veranschaulichen dies.

809812/1015

2742546

Die Erfindung betrifft auch akarizide Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als aktives Material mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie vorstehend definiert, in allen möglichen Isomeren-Formen und insbesondere solche enthalten, die mindestens eine der im folgenden genannten Verbindungen enthalten:

die Isomeren A und B von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R, cis-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

die Isomeren A und B von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R, cis-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat;

sowie die nematiziden Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als aktives Material mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie vorstehend definiert, in jeglicher möglichen Form der Isomeren, und insbesondere solche enthalten, die mindestens eine der im folgenden bezeichneten Verbindungen enthalten:

die Isomeren A und B von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R, cis-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,

die Isomeren A und B von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R, cis-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

Wie die vorstehend genannten insektiziden Zusammensetzungen können die akariziden und nematiziden Zusammensetzungen gegebenenfalls mit einem oder mehreren anderen pestiziden Mitteln versetzt werden. Die akariziden und nematiziden Zusammensetzungen können insbesondere in Form von Pulvern, Granulaten, Suspensionen, Emulsionen oder Lösungen vorliegen.

Zur akariziden Anwendung verwendet man vorzugsweise benetzbare Pulver zur Blattbestäubung, die 1 bis 80 Gewichts-%

809812/1015

2742546

des aktiven Prinzips enthalten, oder Flüssigkeiten zur Benetzung von Blättern, die 1 bis 500 g/l des aktiven Prinzips enthalten. Man kann auch Pulver zur Blattbestäubung verwenden, die 0,05 bis 3 Gewichts-% des aktiven Materials enthalten.

Zur nematiziden Anwendung verwendet man vorzugsweise Flüssigkeiten zur Behandlung von Böden, die 300 bis 500 g/l aktives Material enthalten.

Die erfindungsgemäßen akariziden und nematiziden Zusammensetzungen werden vorzugsweise in Dosierungen von 1 bis 100 g aktives Material pro Hektar verwendet.

Die Anti-Akarien-Eigenschaften der Verbindungen der Formel I, wie sie vorstehend definiert wurden, erlauben darüber hinaus die Anwendung dieser Verbindungen in Form von pharmazeutischen Zusammensetzungen zur veterinärmedizinischen Anwendung bei der Bekämpfung von Akarien-Parasiten der Tiere, und insbesondere bei der Bekämpfung von Zecken- und Krätzmilben-Parasiten der Tiere.

Untersuchungen, wie sie später im experimentellen Teil angegeben werden, zeigen die Aktivität einer Verbindung der Formel I gegenüber *Rhipicephalus sanguineus* des Hundes.

Die Verbindungen der Formel I können beim Tier zur Bekämpfung von insbesondere allen Arten von Krätzen verwendet werden, wie der sarkoptischen Krätze, psoroptischen Krätze und chorioptischen Krätze. Die Verbindungen der Formel I erlauben darüber hinaus die Bekämpfung aller Arten von Zecken, wie beispielsweise der Species *Boophilus*, der Species *Hyalomma*, der Species *Amblyoma* und der Species *Rhipicephalus*.

Die Erfindung betrifft daher auch pharmazeutische Zusammensetzungen zur veterinärmedizinischen Verwendung, die zur Bekämpfung von Erkrankungen verwendet werden, die durch Akarien hervorgerufen werden, und die dadurch gekennzeichnet sind,

809812/1015

daß sie als aktives Material mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.

Die genannten Zusammensetzungen können auf äußerem Wege verwendet werden, können jedoch auch auf parenteralem Wege oder über den Verdauungstrakt eingesetzt werden.

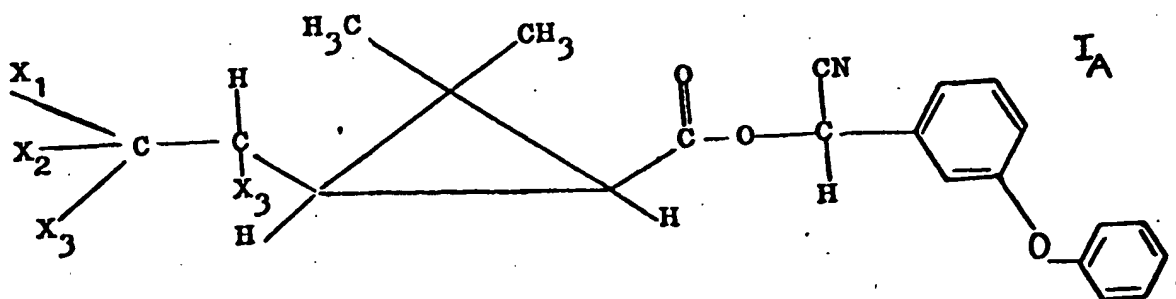
Die Zusammensetzungen können vorteilhaft auch mit einem Synergisten für Pyrethrinoide versetzt werden. Ein derartiges Mittel wurde vorstehend definiert. Diese Zusammensetzungen werden nach den üblichen Methoden hergestellt.

Schließlich kann es zur veterinärmedizinischen Verwendung günstig sein, die Verbindungen I im Gemisch mit Nahrungsmittelzusammensetzungen zu verwenden, die für Tiere geeignet sind.

Man kann beispielsweise Nahrungsmittelzusammensetzungen für Tiere verwenden, die 0,002 bis 0,4 Gewichts-%  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R,cis-2,2-dimethyl-3-(2',2',1',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat enthalten.

Diese Zusammensetzungen, die zur Fütterung von Tieren bestimmt sind, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer für Tiere formulierten Nahrungsmittelzusammensetzung bestehen und außerdem mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten.

Außerdem weisen die Verbindungen der Formel I<sub>A</sub>





die der Formel I entspricht, worin

$X_1$  ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,

$X_2$  gleich mit oder verschieden von  $X_1$  ist und ein Fluor-, Chlor oder Bromatom darstellt und

$X_3$  ein Chlor-, Brom- oder Jodatom darstellt,

und insbesondere das (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R,cis-2,2-dimethyl-3-[2',2',2',1'-(RS)-tetrabromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat und das (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-1R,cis-2,2-dimethyl-3-[2',2'-dichlor-2',1'-(RS)-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat ausgezeichnete antifungide Eigenschaften auf, die es ermöglichen, sie auf dem landwirtschaftlichen Gebiet zur Bekämpfung von pathogenen Fungi der Pflanzen zu verwenden.

Die antifungide Aktivität dieser Verbindungen der Formel I<sub>A</sub> kann insbesondere durch Untersuchungen an Fusarium roseum, Botrytis cinerea, Phoma specus, Penicillium Roqueforti, wie sie im folgenden aufgeführt werden, veranschaulicht werden.

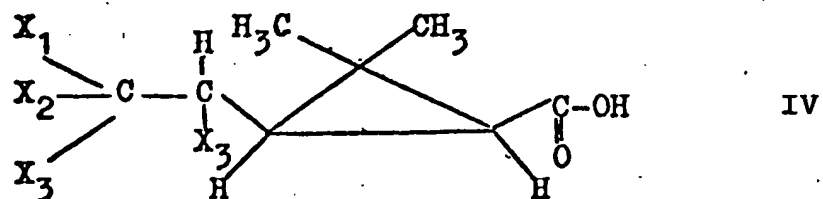
So betrifft die Erfindung auch antifungide Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als wirksames Prinzip mindestens eine der Verbindungen der Formel I<sub>A</sub>, wie vorstehend definiert, enthalten, und insbesondere die antifungiden Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als wirksames Prinzip mindestens eine der vorstehend genannten Verbindungen enthalten.

In diesen antifungiden Zusammensetzungen können das aktive Material oder die aktiven Materialien gegebenenfalls mit einem oder mehreren anderen pestiziden Mitteln versetzt sein. Die Zusammensetzungen können in Form von Pulvern, Granulaten, Suspensionen, Emulsionen, Lösungen, Lösungen für Aerosole oder von anderen Präparaten, wie sie üblicherweise zur Anwendung auf dem Gebiet solcher Zusammensetzungen verwendet werden, vorliegen.

Außer dem wirksamen Prinzip enthalten diese Zusammensetzungen im allgemeinen einen Träger bzw. ein Vehikel und/oder ein oberflächenaktives nicht-ionisches Mittel, das unter anderem eine gleichmäßige Dispersion der die Mischung bildenden Substanzen sicherstellt. Das verwendete Vehikel kann eine Flüssigkeit, wie Wasser, Alkohol, die Kohlenwasserstoffe oder andere organische Lösungsmittel, ein Mineralöl, ein Öl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs oder ein Pulver, wie Talkum, Tone, Silicate oder Kieselgur, sein.

Die antifungiden Zusammensetzungen umfassen vorzugsweise für die Pulver zur Zerstäubung 25 bis 95 Gewichts-% des aktiven Materials, für die Pulver oder Flüssigkeiten zur Zerstäubung am Boden 10 bis 30 Gewichts-% des aktiven Materials.

Die Erfindung ermöglicht außerdem die Bereitstellung der folgenden neuen Säuren in allen ihrer möglichen Isomeren-Formen mit der allgemeinen Formel IV



worin  $\text{X}_1$  ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt,  $\text{X}_2$ , das die gleiche oder eine unterschiedliche Bedeutung wie  $\text{X}_1$  hat, ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom darstellt und  $\text{X}_3$  ein Chlor-, Brom- oder Jodatome darstellt, sowie ihrer funktionellen Derivate und insbesondere ihrer Chloride.

Diese neuen Produkte, die als Zwischenprodukte bei der Durchführung der Erfindung erhalten werden und daher insbesondere notwendige Verbindungen zur Herstellung der Verbindungen der Formel I darstellen, weisen außerdem für einige unter ihnen ausgezeichnete antifungide und bakterizide Eigenschaften auf und werden in der Patentanmeldung vom gleichen Tage mit der

2742546

Case-Nr. 1761 F/b/D und dem Titel "Neue Cyclopropancarbon-säuren mit einer polyhalogenierten Gruppe, Verfahren zur Herstellung und pestizide Zusammensetzungen" beschrieben.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne sie zu beschränken.

### Beispiel 1

(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat  
(Isomeres A) und (Isomeres B)

In 100 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff löst man 7,57 g (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carboxylat, fügt 2,4 g Brom, gelöst in 15 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff zu, rührt 45 Minuten bei 20°C, konzentriert unter verringertem Druck zur Trockne, trennt die Bestandteile des Rückstands (10 g) durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel und erhält durch Eluieren mit einem Gemisch von Benzol und Petroläther (Kp. 35 bis 75°C) (1/1) zunächst 4,12 g des Isomeren (A) und anschließend 4 g des Isomeren (B) von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R,cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

Das Isomere A weist folgende Charakteristika auf:

$[\alpha]_D = -53^\circ$  (c = 0,5 %, Benzol)

Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (665,037)

Berechnet: C 39,73 H 2,88 Br 48,06 N 2,11 %

Gefunden: 39,9 2,9 48,2 2,1 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1740 cm<sup>-1</sup> (Ester), Absorptionen bei 1615, 1588, 1573 und 1488 cm<sup>-1</sup>, die den aromatischen Kernen zuzuschreiben sind.

35  
-22-

2742546

### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,25 - 1,33 ppm (Wasserstoffe der Methylreste in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,75 bis 2,17 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 5,19 - 5,55 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Seitenkette); Peak bei 6,38 ppm (Benzylwasserstoff); Peaks bei 6,91 bis 7,59 ppm entsprechend den Wasserstoffen der aromatischen Kerne.

Das Isomere (A) ist das mobilste bei der Dünnschichtchromatographie.

### Zirkulardichroismus (Dioxan)

$$\Delta \epsilon = -3 \text{ bei } 224 \text{ nm}$$

$$\Delta \epsilon = -4,5 \text{ bei } 273 \text{ nm}$$

$$\Delta \epsilon = -0,05 \text{ bei } 290 \text{ nm}$$

- Das Isomere (B) weist folgende Charakteristika auf:

$$[\alpha]_D = +111^\circ \text{ (c = 0,6 \%, Benzol)}$$

Analyse:  $C_{22}H_{19}Br_4NO_3$  (665,037)

Berechnet: C 39,73 H 2,88 Br 48,06 N 2,11 %

Gefunden: 39,8 3,0 48,1 2,0 %

### IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1743 \text{ cm}^{-1}$  (Ester), Absorptionen bei 1615, 1588, 1573 und  $1488 \text{ cm}^{-1}$  den aromatischen Kernen zuzuordnen.

### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,24 - 1,40 ppm (Wasserstoffe der Methylreste in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,83 bis 2,25 ppm (Wasserstoffe in 1- und 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 3,98 - 5,20 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Seitenkette); Peak bei 6,39 ppm (Benzylwasserstoff); Peaks bei 6,92 bis 7,52 ppm entsprechend den Wasserstoffen der aromatischen Kerne.

809812/1015

2742546

Das Isomere (B) ist das weniger bewegliche bei der Dünnschichtchromatographie.

Zirkulardichroismus. (Dioxan)

$\Delta \epsilon = +4,7$  bei 223 nm

$\Delta \epsilon = +4,2$  bei 247 nm

Beispiel 2

(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Isomeres A) und (Isomeres B)

In 200 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff löst man 17,06 g (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carboxylat, bringt 6,55 g Brom, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff, während etwa 10 Minuten ein, rührt 48 Stunden bei 20°C, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne und trennt die Bestandteile des rohen Rückstands (23,8 g) durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan (7/3) eluiert und 10,4 g des Isomeren (A) (das beweglichere in der Dünnschichtchromatographie) und 10 g des Isomeren (B) (das weniger bewegliche bei der Dünnschichtchromatographie) von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat erhält.

Das Isomere A weist folgende Charakteristika auf:

$[\alpha]_D = -61^\circ$  (c = 0,5 %, Benzol)

Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (576,125)

Berechnet: C 45,85 H 3,3 Br 27,74 Cl 12,3 N 2,4 %

Gefunden: 45,8 3,3 27,7 12,3 2,3 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1738 cm<sup>-1</sup> (Ester), Absorptionen bei 1485, 1585 und 1610 cm<sup>-1</sup> auf Grund der aromatischen Kerne.

809812/1015

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,29 - 1,37 ppm (Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen des Cyclopropans); Peak bei etwa 2,05 ppm (Wasserstoffe in den Stellungen 1 und 3 des Cyclopropans); Peaks bei 5,20 - 5,29 - 5,37 - 5,45 ppm (Wasserstoff, gebunden an das asymmetrische Kohlenstoffatom der Seitenkette); Peak bei 6,45 ppm (Benzylwasserstoff); Peaks bei 7,0 bis 7,6 ppm, zuzuordnen den Wasserstoffen der aromatischen Kerne.

Zirkulardichroismus (Dioxan)

$\Delta \epsilon = -8$  bei 221 nm (Inflexion)

$\Delta \epsilon = +0,14$  bei 289 nm (Max.)

Das Isomere (B) weist folgende Charakteristika auf:

$[\alpha]_D = +119^\circ$  (c = 1 % in Benzol)

Analyse:  $C_{22}H_{19}Br_2Cl_2NO_3$  (576,125)

Berechnet: C 45,86 H 3,3 Br 27,7 Cl 12,3 N 2,4 %

Gefunden: 46,2 3,4 27,6 12,2 2,3 %

IR-Spektrum

Absorption bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  (Ester); Absorptionen bei 1610, 1585 und  $1485\text{ cm}^{-1}$  (aromatische Kerne)

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,25 - 1,38 ppm (Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen des Cyclopropans); Peaks bei 1,87 bis 2,3 ppm (Wasserstoffe in 2- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 4,97 - 5,01 - 5,11 - 5,16 ppm (Wasserstoff, gebunden an das asymmetrische Kohlenstoffatom der Seitenkette); Peak bei 6,46 ppm (Benzylwasserstoff); Peaks bei 7 bis 7,67 ppm, zuzuordnen den Wasserstoffen der aromatischen Kerne).

2742546

Zirkulardichroismus (Dioxan) $\Delta \epsilon = +9$  bei 220 - 221 nm (Max.) $\Delta \epsilon = +0,23$  bei 289 nm (Max.)Beispiel 3(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylatStufe A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

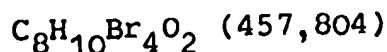
In 150 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff bringt man 19,4 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, fügt 10,4 g Brom, gelöst in 22 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff, zu, rührt 1 Stunde bei 20°C, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne und erhält 31,4 g Rohprodukt vom F = 145°C. Dieses Rohprodukt kristallisiert man aus 110 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff um und erhält 22,12 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure vom F = 150°C.

Dieses Produkt stellt ein Gemisch der beiden Isomeren (A) und (B) dar, die durch das NMR-Spektrum sichtbar gemacht werden. Tatsächlich ermöglicht es das NMR-Spektrum, eine Verbindung (entsprechend etwa 2/3 des Gemischs) mit Peaks bei 1,31 - 1,43 ppm entsprechend den geminalen Methylwasserstoffen und Peaks von 5,33 bis 5,66 ppm entsprechend dem an das monobromierte asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoff sowie eine andere Verbindung (entsprechend etwa 1/3 des Gemischs) mit Peaks bei 1,28 - 1,48 ppm, entsprechend den Wasserstoffatomen der geminalen Methylgruppen und Peaks bei 4,24 bis 5,34 ppm entsprechend dem an das monobromierte asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoff zu ermitteln.

In diesem Gemisch stellt man darüber hinaus Peaks bei 1,67 bis 2,17 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropan) und einen Peak bei etwa 11,25 ppm (beweglicher

Wasserstoff der Säurefunktion) fest.

Die Analyse des erhaltenen Gemischs ( $F = 150^{\circ}\text{C}$ ) ergibt folgende Werte:



Berechnet: C 20,99    H 2,20    Br 69,82 %

Gefunden:    20,9        2,2        70,2 %

Stufe B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid

In 179 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35 - 75°) bringt man 0,2 cm<sup>3</sup> Dimethylformamid, 8,5 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid ein, bringt das Gemisch zum Rückfluß und bringt 35,76 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure in 150 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid ein, rührt 2 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab, konzentriert durch Destillation zur Trockne, fügt erneut Toluol zu, konzentriert erneut durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne und erhält 38 g des rohen Säurechlorids vom  $F = 88^{\circ}\text{C}$ , das als solches in der folgenden Stufe eingesetzt wird.

Stufe C: (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In eine Lösung von 18,4 g (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol in 100 cm<sup>3</sup> Benzol bringt man 7,5 cm<sup>3</sup> Pyridin und anschließend bei +10°C unter inerter Atmosphäre die 38 g des rohen, in Stufe B erhaltenen Säurechlorids ein, rührt 15 Stunden bei 20°C, fügt Wasser zu, rührt, trennt die organische Phase durch Dekantieren ab, extrahiert mit Benzol, wäscht die benzolischen Phasen mit Wasser, Natriumbicarbonat, Wasser, 1n-Chlorwasserstoffsäure und anschließend mit Wasser, trocknet, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel und erhält (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat in Form eines Gemischs der Isomeren (A) und (B).



2742546

In gleicher Weise wie in den vorhergehenden Beispielen wurden folgende Verbindungen hergestellt, die in den folgenden Beispielen beschrieben werden.

#### Beispiel 4

(RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Diese Verbindung erhält man durch Einwirken von Brom auf ein Gemisch der Isomeren (A) und (B) von (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

#### IR-Spektrum (Chloroform)

Absorptionen bei 1740, 1586 und 1485  $\text{cm}^{-1}$

#### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,20 - 1,26 - 1,35 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 4,3 - 4,48 - 4,67 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropan); Peak bei 6,48 ppm (Wasserstoff, gebunden an das gleiche Kohlenstoffatom wie  $\text{C}\equiv\text{N}$ ); Peaks bei 6,97 bis 7,17 ppm (Wasserstoffe der aromatischen Kerne).

#### Beispiel 5

(RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Diese Verbindung erhielt man durch Bromieren eines Gemischs der Isomeren (A) und (B) von (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

#### IR-Spektrum (Chloroform)

Absorptionen bei 1743  $\text{cm}^{-1}$ , 1588  $\text{cm}^{-1}$ , 1487  $\text{cm}^{-1}$

809812/1015

### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,20 - 1,26 - 1,32 - 1,35' ppm (Wasserstoffe der Methylgruppen in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,68 - 1,77 ppm (Wasserstoff in 1-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,95 - 2,42 ppm (Wasserstoff in 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 4,23 - 4,25 - 4,40 - 4,42 - 4,57 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 6,48 ppm (Wasserstoff, gebunden an das gleiche Kohlenstoffatom wie  $C \equiv N$ ); Peaks bei 7,0 bis 1,67 ppm (Wasserstoffe der aromatischen Kerne).

### Beispiel 6

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Diese Verbindung erhält man durch Bromieren eines Gemischs der Isomeren (A) und (B) der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,30 bis 1,40 ppm (Wasserstoffe der Methylgruppen in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,65 - 1,74 und 1,97 bis 2,37 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 4,30 - 4,47 und bei 4,47 - 4,65 ppm (Äthylwasserstoffe in 1'-Stellung); Peak bei 9,63 ppm (Carboxylwasserstoff).

Stufe B: (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid

Durch Einwirken von Thionylchlorid auf (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, erhalten in Stufe A, erhält man das Säurechlorid, das man als solches in der folgenden Stufe verwendet.

2742546

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1778\text{ cm}^{-1}$

Stufe C: (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-  
(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabrom-  
äthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Durch Einwirken (in Anwesenheit von Pyridin) von (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-ol auf das vorstehende Säurechlorid erhält man das (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorptionen bei 1725, 1710, 1655, 1638, 995 und  $918\text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,30 - 1,32 - 1,36 ppm (Wasserstoffe der Methylgruppen in 2-Stellung des Cyclopropanes); Peaks bei 1,98 - 2,05 ppm (Wasserstoffe der Methylgruppe in 3-Stellung des Allethrolons); Peaks bei 4,83 - 5,25 ppm (endständige Methylenwasserstoffe der Allylkette des Allethrolons); Peaks bei 4,30 - 4,48 und bei 4,48 - 4,67 ppm (Wasserstoffe in 1'-Stellung der Äthylseitenkette in 3-Stellung des Cyclopropanringes); Peaks bei 5,33 - 6,17 ppm (Wasserstoffe in 2'-Stellung der Allylkette des Allethrolons).

Beispiel 7

5-Benzyl-3-furymethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat, Isomere (A) und (B)

Durch Verestern in Anwesenheit von Pyridin des in Stufe B von Beispiel 3 erhaltenen Säurechlorids mit 5-Benzyl-3-furymethanol erhält man:

809812/1015

- a) Das Isomere (A) von 5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$[\alpha]_D = -124^\circ$  (c = 0,5 %, Benzol). Das beweglichste Isomere bei der Dünnschichtchromatographie.

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,23 - 1,37 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,65 - 2,03 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 3,92 ppm (Methylenwasserstoffe von Benzyl); Peak bei 4,92 ppm (Methylenwasserstoffe von  $\text{CO}_2\text{-CH}_2$ ); Peaks bei 5,27 - 5,67 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 5,96 ppm (Wasserstoff in 4-Stellung der Furylgruppe); Peak bei 7,25 ppm (Phenylwasserstoffe); Peak bei 7,33 ppm (Wasserstoff in 2-Stellung der Furylgruppe).

Zirkulardichroismus (Dioxan)

$$\Delta \epsilon = -6,5 \text{ bei } 2,17 \text{ nm}$$

- b) Das Isomere (B) von 5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$$[\alpha]_D = +84^\circ \text{ (c = 0,5 \%, Benzol)}$$

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,20 - 1,42 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,67 bis 2,17 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 3,92 ppm (Methylenwasserstoffe des Benzylrests); Peak bei 4,95 ppm (Methylenwasserstoffe von  $\text{CO}_2\text{-CH}_2$ ); Peaks bei 4,95 bis 5,18 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 7,25 ppm (Wasserstoffe des aromatischen Kerns von Benzyl); Peak bei 7,33 ppm (Wasserstoff in 2-Stellung der Furylgruppe).

Zirkulardichroismus (Dioxan)

$$\Delta \epsilon = +4,30 \text{ bei } 247 \text{ nm}$$

Beispiel 8

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Isomere A und B)

Durch Verestern von (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-ol in Anwesenheit von Pyridin mit (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid, erhalten in Stufe B des Beispiels 3, erhält man:

- a) Das Isomere (A) von (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$$[\alpha]_D = -56^\circ \text{ (c = 0,6 \%, Benzol)}$$

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,28 - 1,39 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 1,96 ppm (Methylwasserstoffe in 3-Stellung des Allethrolons); Peaks bei 4,83 - 5,16 ppm (endständige Methylenwasserstoffe der Allylkette); Peaks bei 5,33 bis 6,16 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropans und Wasserstoff in 2'-Stellung der Allylkette).

Zirkulardichroismus (Dioxan)

$$\Delta \epsilon = + 1,84 \text{ bei } 332 \text{ nm}$$

$$\Delta \epsilon = + 2,06 \text{ bei } 320 \text{ nm}$$

$$\Delta \epsilon = -19 \text{ bei } 225 \text{ nm}$$

Das Isomere (A) ist das mobilste bei der Dünnschichtchromatographie.

- b) Das Isomere (B) von (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.  $F = 110^{\circ}\text{C}$ .

$$[\alpha]_D = +81^{\circ} \quad (c = 0,6 \%, \text{Benzol})$$

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,27 - 1,47 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peak bei 2,07 ppm (Methylwasserstoffe in 3-Stellung des Allethrolons); Peaks bei 4,83 bis 5,33 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Seitenkette in 3-Stellung des Cyclopropan und Methylenwasserstoffe in 2'-Stellung der Allylkette); Peaks bei 5,5 - 6,16 ppm (Wasserstoffe in 2'-Stellung der Allylkette); Peak bei 5,15 ppm (Wasserstoffe in 4-Stellung des Allethrolons).

Zirkulardichroismus (Dioxan)

$$\Delta \epsilon = + 2,46 \text{ bei } 332 \text{ nm}$$

$$\Delta \epsilon = + 2,76 \text{ bei } 320 \text{ nm}$$

$$\Delta \epsilon = + 3,79 \text{ bei } 250 \text{ nm}$$

$$\Delta \epsilon = -14,7 \text{ bei } 225 \text{ nm}$$

Beispiel 9

3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Isomere A und B)

Durch Veresterung des (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorids mit 3-Phenoxybenzylalkohol in Anwesenheit von Pyridin erhält man:

- a) Das Isomere (A) von 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.  $F = 90^{\circ}\text{C}$ .

$$[\alpha]_D = -106^{\circ} \quad (c = 0,5 \%, \text{Benzol})$$

NMR-Spektrum

Peaks bei 0,92 - 1,37 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 1,67 - 2,08 ppm (Wasserstoffe

in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 5,08 ppm (Methylenwasserstoffe von  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ); Peaks bei 5,38 - 5,56 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylgruppe, gebunden in 3-Stellung an das Cyclopropan); Peaks bei 6,67 bis 7,58 ppm (Wasserstoffe des aromatischen Kerns).

Zirkulardichroismus (Dioxan)

$$\Delta \epsilon = -10 \text{ bei } 218 \text{ nm}$$

Das Isomere(A) ist das mobilste bei der Dünnschichtchromatographie.

- b) Das Isomere (B) von 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$$[\alpha]_D = +61,5^\circ \text{ (c = 2,3 \%, Benzol)}$$

NMR-Spektrum

Peaks bei 1,22 - 1,42 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,67 bis 2,08 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 4,93 bis 5,33 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung des Äthylrests in 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 5,15 ppm (Methylenwasserstoffe von  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ); Peaks bei 6,75 bis 7,58 ppm (Wasserstoffe des aromatischen Kerns).

Zirkulardichroismus (Dioxan)

$$\Delta \epsilon = +4,6 \text{ bei } 247 \text{ nm}$$

Beispiel 10

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Durch Einwirken von Brom auf (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure erhält man (1R-trans)-

2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

#### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,17 - 1,37 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,65 - 1,73 ppm, bei 1,93 - 2,03 ppm (Wasserstoffe in 1-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 4,23 - 4,45 und bei 4,45 - 4,62 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylgruppe in 3-Stellung des Cyclopropans).

#### Stufe B: (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid

Durch Einwirken von Thionylchlorid auf die in der vorstehenden Stufe A hergestellte Säure erhält man (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid.

#### IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1777\text{ cm}^{-1}$

#### Stufe C: (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Durch Verestern des vorstehend in der Stufe B hergestellten Säurechlorids mit (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-ol in Anwesenheit von Pyridin erhält man das (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat in Form des Gemischs der Isomeren (A) und (B).

#### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,30 bis 1,34 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,63 bis 3,0 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 2,05 ppm (Methylwasserstoffe in 3-Stellung des Allethrolons); Peaks bei 1,95 - 3,03 ppm (Methylenwasserstoffe in 1'-Stellung der Allylkette); Peaks bei 4,25 - 4,43 - 4,61 ppm (Wasserstoff in



1'-Stellung des Äthylrests in 3-Stellung des Cyclopropan); Peak bei 4,25 ppm (Methylenwasserstoffe in terminaler Stellung der Allylkette); Peaks bei 4,83 bis 5,41 ppm (Wasserstoff in 2'-Stellung der Allylkette); Peak bei 5,83 ppm (Wasserstoffe in 4-Stellung des Allethrolons).

#### Beispiel 11

(RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In 30 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff bringt man durch Einblasen bei -15°C 11,8 g Chlor ein und fügt anschließend langsam bei -10°C 24 g einer Lösung von (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure in 37 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid ein, rührt 1 1/2 Stunden bei 0°C und 2 Stunden bei 25°C, konzentriert unter verringertem Druck, reinigt durch Kristallisation in Tetrachlorkohlenstoff und erhält 7,4 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure vom F = 134°C (Gemisch der Isomeren A und B).

#### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,32 - 1,44 und bei 1,28 - 1,48 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 5,08 - 5,45 und bei 4,67 - 5,0 ppm (Wasserstoffe in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropan); Peak bei 10,1 ppm (Carboxylwasserstoff).

Stufe B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid

Durch Einwirken von Thionylchlorid auf die in der vorstehenden Stufe A erhaltene Säure in Gegenwart von Pyridin erhält man das (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid, das als solches in der folgenden Stufe eingesetzt wird.

809812/1015

Stufe C: (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Durch Veresterung des (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzylalkohols in Anwesenheit von Pyridin mit dem in der vorstehenden Stufe B erhaltenen Säurechlorid erhält man (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

#### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,23 - 1,52 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 1,77 bis 2,11 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 4,72-4,88 und 5,02-5,21 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seitenkette in 3-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 6,40 bis 6,43 ppm (Wasserstoff am gleichen Kohlenstoffatom wie die C $\equiv$ N-Gruppe); Peaks bei 6,94 bis 7,66 ppm (Wasserstoffe der aromatischen Kerne).

#### Beispiel 12

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Durch Verestern des in der Stufe B von Beispiel 11 erhaltenen Säurechlorids mit (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-ol erhält man das (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

#### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,25 - 1,45 und bei 1,29 - 1,40 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peak bei 1,96 ppm (Methylwasserstoffe in 3-Stellung des Allethrolons); Peaks bei 2,96 - 3,03 ppm (Methylenwasserstoffe in 1'-Stellung der Allylkette); Peaks bei 4,83 - 5,16 ppm (endständige Methylenwasserstoffe der Allylkette); Peaks bei 5,25 - 5,36 ppm

(Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 5,5 bis 6,0 ppm (Wasserstoffe in 4-Stellung des Allethrolons und Wasserstoff in 2'-Stellung der Allylkette).

### Beispiel 13

(RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Durch Einwirken von Chlor auf (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure erhält man (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, die man in das Säurechlorid durch Einwirken von Thionylchlorid umwandelt und anschließend wie vorstehend mit dem (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol verestert, wobei man das (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat als Gemisch der Isomeren (A) und (B) erhält.

### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,22 - 1,27 - 1,37 - 1,4 - 1,45 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,67 bis 2,5 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 3,67 bis 4,5 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 6,52 ppm (Wasserstoff am gleichen Kohlenstoffatom wie C  $\equiv$  N); Peaks bei 7,0 bis 7,67 ppm (Wasserstoffe der aromatischen Kerne).

### Beispiel 14

(S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In analoger Weise wie vorstehend beschrieben erhält man durch Einwirken von Brom auf die (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure unter Arbeiten bei

2742546

-60°C die (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure vom  $F = 122^{\circ}\text{C}$  (Gemisch der Isomeren A und B).

NMR-Spektrum.

Peaks bei 1,33 bis 1,36 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 1,60 bis 2,23 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 3,75 bis 4,37 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropan); Peak bei 10,96 ppm (Carboxylwasserstoff).

Stufe B: (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid

Durch Einwirken von Thionylchlorid auf die in der vorstehenden Stufe A erhaltene Säure erhält man das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, das als solches in der folgenden Stufe verwendet wird.

Stufe C: (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Durch Veresterung des in der vorstehenden Stufe B erhaltenen Säurechlorids mit (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-ol in Anwesenheit von Pyridin erhält man das (S)-1-Oxo-2-allyl-3-methyl-cyclopent-2-en-4-yl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

NMR-Spektrum

Peak bei 1,32 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropan); Peaks bei 3,26 bis 1,68 und bei 1,73 bis 2,19 ppm (Wasserstoffe in 1-Stellung des Cyclopropan); Peak bei 1,20 ppm (Methylwasserstoffe in 3-Stellung des Allethrolons); Peaks bei 2,93 bis 3,05 ppm (Methylenwasserstoffe in 1'-Stellung der Allylkette); Peaks bei 4,83 bis 5,25 ppm (endständige Methylen-

809812/1015

2742546

wasserstoffe der Äthylkette); Peaks bei 3,58 bis 4,33 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylkette in 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 4,83 bis 5,25 ppm (Wasserstoff in 2'-Stellung der Äthylkette); Peak bei 5,83 ppm (Wasserstoffe in 4-Stellung des Allethrolons).

#### Beispiel 15

(RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibrom-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Durch Einwirken von Brom auf die (1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure erhält man die (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

#### NMR-Spektrum

Peaks bei 1,26 - 1,30 und bei 1,41 - 1,42 ppm (Methylwasserstoff in 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 1,83 - 2,17 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropans); Peaks bei 4,83 bis 5,58 ppm (Wasserstoffe in 1'-Stellung der Äthylgruppe in 3-Stellung des Cyclopropans); Peak bei 8,17 ppm (Carboxylwasserstoff).

Stufe B: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibrom-äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid

Durch Einwirken von Thionylchlorid auf die in der vorstehenden Stufe A erhaltene Säure erhält man das Säurechlorid.

Stufe C: (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2,-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man erhält den Ester durch Verestern des in der vorstehenden Stufe B erhaltenen Säurechlorids mit dem (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol in Anwesenheit von Pyridin in Form des Gemischs der Isomeren (A) und (B).

809812/1015

Beispiel 16

(RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid

In ein Gemisch von 40 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35-70°C) und 10 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid bringt man 8,9 g der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, bringt zum Rückfluß, hält 3 Stunden unter Rückfluß, entfernt den Petroläther und überschüssiges Thionylchlorid durch Destillieren und erhält das Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure in roher Form.

Stufe B: (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenobenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In ein Gemisch von 5 cm<sup>3</sup> Benzol und 10 cm<sup>3</sup> Pyridin bringt man 7 g  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol ein, fügt bei 0°C während etwa 15 Minuten das in der Stufe A erhaltene rohe Säurechlorid gelöst in 40 cm<sup>3</sup> Benzol, zu, rührt bei 20°C während 16 Stunden säuert mit einer wäßrigen verdünnten Chlorwasserstoffsäurelösung auf den pH-Wert 1 an, extrahiert mit Benzol, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und konzentriert die benzolische Lösung zur Trockne. Man chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit Benzol eluiert, und erhält 7,33 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N Br<sub>4</sub> (665,05)

Berechnet: C 39,73 H 2,88 N 2,10 Br 48,06 %

Gefunden: 39,7 3 2,2 47,4 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1743 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für Carbonyl;

Absorptionen bei 1613, 1588, 1477 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für die aromatischen Kerne

809812/1018

UV-Spektrum (Äthanol)Infl. bei 230 nm  $E_1^1 = 194$ Infl. bei 270 nm  $E_1^1 = 36$ Max. bei 278 nm  $E_1^1 = 37$ Infl. bei 285 nm  $E_1^1 = 28$ NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,23 - 1,5 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,83 - 2,16 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,82 - 5,5 ppm, charakteristisch für Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 6,37 - 6,42 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff, gebunden an das gleiche Kohlenstoffatom wie die Gruppe  $-C \equiv N$ ; Peaks bei 6,83 - 7,58 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Die (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, die man in der Stufe A verwendet, kann wie folgt hergestellt werden:

In 30 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff bringt man 5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, fügt während etwa 30 Minuten eine Lösung von 0,9 cm<sup>3</sup> Brom in 10 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff zu, rührt 1 1/2 Stunden, konzentriert unter verringertem Druck zur Trockne und erhält 8,9 g der rohen (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

Beispiel 173-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In 20 cm<sup>3</sup> Benzol löst man 5 g des Chlorids der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbon-

säure, 2,4 g 3-Phenoxybenzylalkohol, kühlt auf  $0^{\circ}\text{C}$  ab, bringt allmählich  $4\text{ cm}^3$  Pyridin ein, rührt 48 Stunden bei  $20^{\circ}\text{C}$ , gießt die Reaktionsmischung in eine wäßrige Chlorwasserstoffsäurelösung, extrahiert mit Benzol, wäscht mit Natriumbicarbonat und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne. Man erhält 6,2 g Rückstand, den man an Siliciumdioxidgel chromatographiert, wobei man mit einem Gemisch von Petroläther (Kp.  $35-75^{\circ}\text{C}$ ) und Äthyläther (9/1) eluiert, und erhält 3,68 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

Analyse:  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{O}_3$  (640,03)

Berechnet; C 39,41 H 3,15 Br 49,94 %

Gefunden; 39,9 3,2 50,2 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1728\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Carbonyl, Absorptionen bei  $1615 = 1590 - 1490\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die aromatischen Kerne.

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei  $1,26 = 1,29 = 1,35\text{ ppm}$ , charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei  $2,00 - 2,33\text{ ppm}$ , charakteristisch für Wasserstoff in 1-Stellung des Cyclopropan; Peaks bei  $1,70 = 1,79\text{ ppm}$ , charakteristisch für Wasserstoff in 3-Stellung des Cyclopropan; Peaks bei  $4,31 - 4,48 - 4,50 - 4,67\text{ ppm}$ , charakteristisch für Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei  $5,17 - 5,20\text{ ppm}$ , charakteristisch für die Methylenwasserstoffe des Benzylrests; Peaks bei  $6,92 = 7,58\text{ ppm}$ , charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, das als Ausgangsmaterial für das vorstehend Beispiel verwendet wurde, kann auf folgende Weise erhalten werden:



Stufe A: (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man läßt Brom auf (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure in analoger Weise wie in Beispiel 16 einwirken und erhält die (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure als Gemisch der Isomeren (A) und (B).

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,30 bis 1,40 ppm (Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropylrests); Peaks bei 1,65 - 1,74 und 1,97 - 2,37 ppm (Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropylrests); Peaks bei 4,30, - 4,47 und bei 4,47 - 4,65 ppm (Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthylgruppe); Peak bei 9,63 ppm (Carboxylwasserstoff).

Stufe B: Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die in Stufe A erhaltene Säure in analoger Weise wie in Beispiel 16 beschrieben erhält man das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

Beispiel 18

3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In 30 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff bläst man Chlor bis zur Sättigung ein (man löst 11,8 g Chlor), bringt während etwa 30 Minuten eine Lösung von 16,7 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure in 40 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid bei einer Temperatur unter 0°C ein, rührt 24 Stunden bei 0°C, bringt die Temperatur des Reaktionsgemischs auf +25°C, rührt 3 Stunden bei dieser Temperatur, entfernt das überschüssige Chlor durch Einblasen von Stickstoff, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, reinigt den Rück-

stand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (8/2) eluiert, kristallisiert aus Petroläther (Kp. 35-75°C) und erhält 3,14 g der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure vom F = 144°C.

Analyse:  $C_8H_{10}Cl_4O_2$  (279,98)

Berechnet: C 34,3    H 3,6    Cl 50,6 %

Gefunden:    34,4        3,7        50,3 %

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,26 - 1,42 ppm und 1,30 - 1,42 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 4,67 - 5,17 ppm und bei 5,08 bis 5,43 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 1,67 - 2,0 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peak bei 10,2 ppm, charakteristisch für den Carboxylwasserstoff.

Stufe B: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In ein Gemisch von 60 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35-70°C) und 8,7 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid bringt man 6,57 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, bringt das Reaktionsgemisch zum Rückfluß, hält es 4 1/2 Stunden dabei, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, fügt Benzol zu, konzentriert zur Trockne und erhält das (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-chlorid in roher Form, das als solches in der folgenden Stufe verwendet wird.

Stufe C: 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst das rohe Säurechlorid in 60 cm<sup>3</sup> Benzol, bringt bei 75°C 5,2 g 3-Phenoxybenzylalkohol, gelöst in 50 cm<sup>3</sup> Benzol, und anschließend 2,6 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 16 Stunden bei 20°C gießt das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von Wasser und Chlor-

wasserstoffsäure, extrahiert mit Äthyläther und erhält nach dem Konzentrieren der ätherischen Lösung zur Trockne 11 g Rückstand, den man an Siliciumdioxidgel chromatographiert, wobei man mit einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan (1/1) eluiert, kristallisiert aus Äther und erhält eine erste Fraktion von 4,6 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat vom  $F = 86^{\circ}\text{C}$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -86,5^{\circ}$  ( $c = 0,5\%$ , Benzol).

Analyse:  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{O}_3$  (462,20)

Berechnet: C 54,56 H 4,36 Cl 30,68 %

Gefunden: 54,9 4,5 30,3 %

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 226 nm  $E_1^1 = 228$

Infl. bei 266 nm  $E_1^1 = 36$

Max. bei 271 nm  $E_1^1 = 41$

Max. bei 277 nm  $E_1^1 = 40$

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,27 - 1,4 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe des Isomeren (A); Peak bei 5,13 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Gruppe  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_2-$  des Isomeren (A);

Peaks bei 5,27 - 5,43 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seitenkette des Isomeren (A);

Peaks bei 1,23 - 1,40 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe des Isomeren (B); Peak bei 5,18 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Gruppe  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_2$  des Isomeren (B);

Peaks bei 4,83 - 5,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seitenkette des Isomeren (B);

Peaks bei 1,61 - 2,03 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 6,92 - 7,58 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Verbindung etwa 9/10 des Isomeren (A) und etwa 1/10 des Isomeren (B) enthält.

Bei Weiterführung der Chromatographie erhält man nach Kristallisation aus Äther eine zweite Fraktion von 3,3 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat vom  $F = 62^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -9^{\circ}$  ( $c = 1\%$ , Benzol).

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1725\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Carbonyl, Absorptionen bei  $1615 - 1590 - 1490\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die aromatischen Kerne.

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,23 - 1,41 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe des Isomeren (B); Peaks bei 4,83 - 5,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seitenkette des Isomeren (B); Peak bei 5,2 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Gruppe  $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}$  des Isomeren (B);

Peaks bei 1,28 - 1,4 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe des Isomeren (A); Peaks bei 5,27 - 5,43 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seitenkette des Isomeren (A); Peak bei 5,13 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Gruppe  $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}$  des Isomeren (A);

Peaks bei 1,58 - 2,08 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 6,9 - 7,16 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Dieses NMR-Spektrum zeigt, daß die Verbindung etwa 3/5 des Isomeren (B) und 2/5 des Isomeren (A) enthält.

Beispiel 19

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man verwendet 5,4 g der entsprechenden (1R-cis)-Säure und arbeitet in analoger Weise wie in Stufe B des Beispiels 18.

Stufe B: (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst das in der vorstehenden Stufe A erhaltene Säurechlorid in 50 cm<sup>3</sup> Benzol, bringt bei +5°C eine Lösung von 4,6 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol in 30 cm<sup>3</sup> Benzol und anschließend 2,2 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 48 Stunden bei Raumtemperatur, gießt das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von Wasser und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äther, konzentriert die ätherische Lösung zur Trockne, chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan (1/2) eluiert, und erhält 4,7 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  $[\alpha]_D^{20} = -56,5^\circ$  (c = 0,4 %, Benzol).

Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>4</sub>N O<sub>3</sub> (487,22)

Berechnet: C 54,23 H 3,93 Cl 29,11 N 2,87 %

Gefunden: 54,3 3,8 29,0 2,8 %

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 227 nm  $E_1^1 = 225$

Infl. bei 268 nm  $E_1^1 = 35$

Infl. bei 272 nm  $E_1^1 = 38$

Max. bei 278 nm  $E_1^1 = 43$

Infl. bei 284 nm  $E_1^1 = 33$

809812/1015

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,22 - 1,43 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,67 - 2,08 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,83 - 6,47 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 6,38 - 6,46 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff am gleichen Kohlenstoffatom wie die Gruppe CN; Peaks bei 6,92 - 7,58 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Beispiel 20

(RS)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Es wird wie in der Stufe B des Beispiels 18, ausgehend von 7 g der entsprechenden (1R-cis)-Säure, hergestellt.

Stufe B: (RS)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst das in der vorstehenden Stufe A erhaltene Säurechlorid in 20 cm<sup>3</sup> Benzol, bringt bei +5°C eine Lösung von 4 g Allethrolon in 15 cm<sup>3</sup> Benzol und anschließend 2,55 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 18 Stunden bei 20°C, gießt in ein Gemisch von Wasser und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äther, konzentriert die ätherische Lösung zur Trockne, chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Hexan und Äthylacetat (9/1) eluiert, und erhält 8 g (RS)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat  $[\alpha]_D^{20} = -54,7^\circ$  (c = 0,5 %, Chloroform).

Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (414,15)

Berechnet: C 49,30 H 4,87 Cl 34,24 %

Gefunden: 49,5 4,9 34,1 %

809812/1015

2742546

UV-Spektrum (Äthanol)

Max bei 227 nm  $E^1_1 = 334$

NMR -Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,31 - 1,42 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,67 - 2,17 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,83 - 6,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette.

Beispiel 21

(RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R,trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R,trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In 30 ccm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff löst man bei -10°C 13,25 g Chlor, fügt während etwa 15 Minuten 18,8 g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, gelöst in 30 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid, zu, wobei das Reaktionsgefäß einen aufsteigenden Kühler aufweist, in dem eine Flüssigkeit von -60°C zirkuliert, um das Chlor zu kondensieren, das nicht reagiert hat, rührt 1 1/2 Stunden bei -10°C und anschließend 1 1/2 Stunden bei 0°C, entfernt überschüssiges Chlor bei 20°C durch Einblasen von Stickstoff, konzentriert unter verringertem Druck zur Trockne, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (7/3) eluiert, und erhält 23 g der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, die als solche in der folgenden Stufe eingesetzt wird.

Stufe B: Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In ein Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35-75°C) und 16 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid bringt man 12,276 g der in Stufe A erhaltenen

Säure ein und bringt zum Rückfluß, behält den Rückfluß 4 1/2 Stunden bei, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, fügt Benzol zu, konzentriert erneut zur Trockne und erhält das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, das als solches in der folgenden Stufe eingesetzt wird.

Stufe C: (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man fügt zu dem in der Stufe B vorstehend erhaltenen Säurechlorid 25 cm<sup>3</sup> Benzol zu, fügt bei +5°C rasch eine Lösung von 10,5 g (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzylalkohol in 20 cm<sup>3</sup> Benzol zu, bringt rasch 4,5 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äthyläther, wäscht die ätherischen Phasen mit Wasser, trocknet sie, konzentriert sie durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (90/10) eluiert, und erhält 14,18 g (RS)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat,  $[\alpha]_D^{20} = -22,5^\circ$  (c = 0,5 %, Benzol).

Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>4</sub>N O<sub>3</sub> (487,21)

Berechnet C 54,2 H 3,9 N 2,9 Cl 29,1 %

Gefunden: 54,0 4,0 2,7 29,0 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1742 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für Carbonyl;

Absorptionen bei 1610, 1584, 1484 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für die aromatischen Kerne.



UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 230 nm	$E_1^1 = 230$
Infl. bei 267 nm	$E_1^1 = 41$
Infl. bei 271 nm	$E_1^1 = 44$
Max. bei 277 nm	$E_1^1 = 49$
Infl. bei 283 nm	$E_1^1 = 37$
Infl. bei 305 nm	$E_1^1 = 4$

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,22 - 1,42 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Methylgruppe; Peaks bei 1,50 bis 2,50 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 3,66 bis 4,41 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Seitenkette; Peak bei 6,5 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff am Kohlenstoff in  $\alpha$ -Stellung zu  $-C\equiv N$ ; Peaks bei 7,00 bis 7,66 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Beispiel 223-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylatStufe A: Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man stellt es wie in Beispiel 21 her, ausgehend von 10,4 g Säure, löst das erhaltene Säurechlorid in 30 cm<sup>3</sup> Benzol und erhält 37,2 cm<sup>3</sup> einer benzolischen Lösung des Säurechlorids.

Stufe B: 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In 18,6 cm<sup>3</sup> der vorstehend erhaltenen Säurechloridlösung bringt man bei 0°C 4 g 3-Phenoxybenzylalkohol, gelöst in 15 cm<sup>3</sup> Benzol, ein, fügt 2 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt während 18 Stunden bei 20°C,

gießt das Reaktionsgemisch in ein Gemisch von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äthyläther, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne. Der Rückstand von 8,6 g wird durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel gereinigt, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (95/5) und anschließend von Cyclohexan und Benzol (5/5) eluiert.

Analyse:  $C_{21}H_{20}Cl_4O_3$  (462,20)

Berechnet: C 54,6 H 4,4 Cl 30,7 %

Gefunden: 55,2 4,5 29,4 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1728\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für C=O, Absorptionen bei  $1615 - 1587\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die aromatischen Kerne.

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 227 nm  $E_1^1 = 245$

Infl. bei 266 nm  $E_1^1 = 36$

Max. bei 272 nm  $E_1^1 = 42$

Max. bei 277 nm  $E_1^1 = 40$

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,19 - 1,33 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,66 - 2,25 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,0 - 4,41 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peak bei 5,18 ppm, charakteristisch für das Methylen des Benzylrests; Peaks bei 6,83 - 7,67 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Beispiel 23

(S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man stellt es her wie in Stufe B des Beispiels 21, ausgehend von 10,4 g der entsprechenden (1R-trans)-Säure.

Stufe B: (S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst das in der Stufe A erhaltene Säurechlorid in 30 cm<sup>3</sup> Benzol und erhält daraus 37,2 cm<sup>3</sup> einer Lösung von Säurechlorid (Lösung A).

In 18,6 cm<sup>3</sup> der Lösung A, gekühlt auf +5°C, bringt man 3,2 g (S)-Allethrolon, gelöst in 15 cm<sup>3</sup> Benzol, ein, rührt, fügt 2 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äther, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (80/10) eluiert, und erhält 4,56 g (S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrachloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat vom  $F = 85^{\circ}\text{C}$ .

Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (414,16)

Berechnet: C 49,3 H 4,8 Cl 34,2 %

Gefunden: 49,0 4,8 35,5 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorptionen bei 1710 cm<sup>-1</sup> und 1730 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C=O; Absorptionen bei 1655 und 1538 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C=C; Absorptionen bei 918, 992 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für -C=CH<sub>2</sub>.

UV-Spektrum (Äthanol)Max. bei 227-228 nm  $E_1^1 = 357$ Max. bei 278 nm  $E_1^1 = 8$ NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,32 - 1,37 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peak bei 2,08 ppm, charakteristisch für die Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Allethrolons; Peaks bei 2,98 - 3,08 ppm, charakteristisch für die Methylenwasserstoffe der Allyl-Kette des Allethrolons, angrenzend an den Cyclus; Peaks bei 4,12 - 4,23 und 4,28 - 4,39 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 4,83 - 5,25 ppm, charakteristisch für endständiges Methylen der Allylkette des Allethrolons; Peaks bei 5,5 bis 6,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff, gebunden an den Kohlenstoff in 1'-Stellung des Allethrolons, und den Wasserstoff des Kohlenstoffs in  $\beta$ -Stellung zur Allylkette des Allethrolons.

Beispiel 243-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In eine Lösung von 4,65 g des Chlorids der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure und 2,40 g 3-Phenoxybenzylalkohol in 20 cm<sup>3</sup> Benzol bringt man bei 0°C nach und nach 4 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 17 Stunden, gießt das Reaktionsgemisch in eine wäßrige Lösung von Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Benzol, wäscht die organische Phase mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne. Man chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Petroläther (Kp. 35 bis 75°C) und Äthyläther (9/1) eluiert, und erhält 2,37 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat als Gemisch der Iso-

meren (A) und (B) vom  $F = 75^{\circ}\text{C}$ .

Analyse:  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$  (551,11)

Berechnet: C 45,76 H 3,65 Br 29,0 Cl 12,86 %

Gefunden: 45,8 3,6 28,5 12,9 %

#### IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1725\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Carbonyl; Absorptionen bei  $1615 - 1590 - 1492\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die aromatischen Kerne.

#### NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,25 - 1,37 und 1,22 - 1,39 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,75 - 2,17 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 5,1 - 5,16 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe des Methylen vom Benzylrest; Peaks bei 5,0 - 5,42 und 5,35 - 5,53 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 6,83 - 7,59 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Das NMR-Spektrum zeigt, daß die Verbindung aus 2/3 des Isomeren (A) und 1/3 des Isomeren (B) besteht.

Das Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, das darüber hinaus in Beispiel 15 beschrieben wurde, kann in der in Beispiel 16 beschriebenen Weise hergestellt werden, ausgehend von (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

#### Beispiel 25

(S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man stellt es in analoger Weise wie in Beispiel 24 her, aus-

gehend von 3,6 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, und erhält 4 g des Säurechlorids.

Stufe B: (S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In 40 cm<sup>3</sup> Benzol löst man 4 g des in Stufe A erhaltenen Säurechlorids und 1,75 g (S)-Allethrolon, bringt bei 0°C ein Gemisch von 2 cm<sup>3</sup> Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> Benzol ein, rührt 24 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Benzol, wäscht die organische Phase mit einer wäßrigen gesättigten Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne. Der Rückstand von 5,1 g wird durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel und Eluieren mit einem Gemisch von Benzol und Äthylacetat (97/3) gereinigt, wobei man 4,25 g (S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat erhält.

Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (503,07)

Berechnet: C 40,58 H 4,0 Br 31,76 Cl 14,09 %

Gefunden: 41,3 4,1 31,0 14,2 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1718 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C=O; Absorptionen bei 1655, 1638 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C=C; Absorptionen bei 918 - 997 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für -CH=CH<sub>2</sub>

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,25 - 1,28 ppm und 1,39 - 1,42 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,95 - 2,07 ppm charakteristisch für die Wasserstoffe des Methylen in 3'-Stellung des Allethrolons; Peaks bei 4,83 - 6,17 ppm, charakteristisch für die endständigen Methylenwasserstoffe der Allyl-Seitenkette des Allethrolons; Peaks bei 4,83 - 6,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substitu-

ierten Äthyl-Seitenkette; Peak bei 5,75 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 4'-Stellung des Allethrolons.

#### Beispiel 26

5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man stellt es in analoger Weise wie in Beispiel 24 her, ausgehend von 10 g der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

Stufe B: 5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst das in der vorstehenden Stufe A erhaltene Säurechlorid in Benzol und erhält 27 cm<sup>3</sup> der Lösung des Säurechlorids (Lösung A).

In eine Lösung von 2,9 g 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol in 15 cm<sup>3</sup> Benzol bringt man 12 cm<sup>3</sup> der Lösung A des Säurechlorids, gekühlt auf 0°C, ein, bringt 3 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 48 Stunden bei 20°C, gießt auf ein Gemisch von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Benzol und konzentriert anschließend an die üblichen Behandlungen durch Destillation zur Trockne. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel gereinigt, wobei man einem Gemisch von Petroläther (Kp. 35-75°C) und Äther (95/5) und anschließend von Petroläther (Kp. 35-75°C) und Äther (9/1) eluiert, und erhält 2,2 g 5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$[\alpha]_D^{20} = -57,5^{\circ}$  (c = 0,4 %, Benzol)

Analyse: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (539,104)

Berechnet: C 44,56 H 3,74 Br 29,04 Cl 13,15 %

Gefunden: 44,9 3,8 29,1 13,3 %

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 252 nm	$E_1^1 = 20$
Infl. bei 258 nm	$E_1^1 = 15$
Infl. bei 264 nm	$E_1^1 = 11$
Infl. bei 268 nm	$E_1^1 = 9$

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Carbonyl;  
Absorptionen bei  $1600, 1522, 1493\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch  
für  $\text{-C=C-}$  und den aromatischen Kern.

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei  $1,23 - 1,35$  und  $1,20 - 1,38\text{ ppm}$ , charakteristisch  
für die Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Cyclopropylrings;  
Peaks bei  $1,67 - 2,17\text{ ppm}$ , charakteristisch für die Cyclopro-  
pylwasserstoffe; Peak bei  $3,93\text{ ppm}$ , charakteristisch für die  
Methylenwasserstoffe des Benzylrests; Peaks bei  $4,93 - 5,0\text{ ppm}$ ,  
charakteristisch für die Wasserstoffe am Kohlenstoffatom in  
Nachbarstellung zur Carboxylgruppe; Peaks bei  $6,02 - 6,1\text{ ppm}$ ,  
charakteristisch für den Wasserstoff in 3-Stellung des Furan-  
rings; Peaks bei  $4,83 - 5,16 - 5,33 - 5,58\text{ ppm}$ , charaktéri-  
stisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seiten-  
kette; Peak bei  $7,3\text{ ppm}$ , charakteristisch für die Wasser-  
stoffe des Phenylrests; Peaks bei  $7,37\text{ ppm}$ , charakteristisch  
für den Wasserstoff in 5-Stellung des Furanrings.

Beispiel 27

3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-  
(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-  
1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man stellt es in analoger Weise wie in Beispiel 24, ausgehend  
von  $10\text{ g}$  (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibrom-  
äthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, her.



2742546

Stufe B: 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst das in der Stufe A erhaltene Säurechlorid in Benzol und erhält 27 cm<sup>3</sup> benzolische Lösung (Lösung A). In eine Lösung von 1,4 g 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethylalkohol in 15 cm<sup>3</sup> Benzol bringt man 7,5 cm<sup>3</sup> der Lösung A des Säurechlorids und anschließend bei 0°C 2 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 36 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch auf eine Mischung von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Benzol, wäscht die organische Phase mit einer wäßrigen gesättigten Natriumbicarbonatlösung und anschließend mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel gereinigt, wobei man mit einem Gemisch von Benzol und Äthylacetat (9/1) eluiert. Man erhält 1,89 g 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$[\alpha]_D^{20} = -53,5^\circ$  (c = 0,98 %, Benzol)

Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N O<sub>4</sub> (532,07)

Berechnet: C 38,37 H 3,6 N 2,63 Br 30,03 Cl 13,32 %

Gefunden: 39,0 3,6 2,6 28,3 12,7 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorptionen bei 1778 - 1735 - 1723 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für Carbonyl; Absorption bei 1665 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für -C=C-

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,21 - 1,22 - 1,39 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,67 - 1,83 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe und Methylenwasserstoffe in α-Stellung zu -C=C; Peak bei 2,37 ppm, charakteristisch für die Methylenwasserstoffe in α-Stellung zu -C=C;

809812/1015

Peaks bei 5,0 - 5,5 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 5,5 - 5,75 ppm charakteristisch für die Wasserstoffe des Methylen in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe.

### Beispiel 28

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(dl-cis-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man verwendet ein (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(dl-cis-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carboxylat mit folgenden Charakteristika:

### UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 226 nm	$E_1^1 = 522$
Infl. bei 267 nm	$E_1^1 = 43$
Infl. bei 272 nm	$E_1^1 = 47$
Max. bei 278 nm	$E_1^1 = 52$

### NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,20 bis 1,30 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Methylgruppen; Peaks bei 5,60 - 5,75 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Dichlorvinylkette, entsprechend dem trans-Isomeren; Peaks bei 6,20 - 6,31 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Dichlorvinylkette, entsprechend dem cis-Isomeren; Peaks bei 6,41 - 6,46 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff am Kohlenstoff in  $\alpha$ -Stellung zur  $-C\equiv N$ -Funktion; Peaks bei 7,0 bis 7,66 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Reste.

In 30 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff bringt man 6,7 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(dl-cis-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carboxylat ein, dessen Charakteristika vorstehend aufgeführt sind, fügt während etwa einer Stunde eine Lösung von 0,85 cm<sup>3</sup> Brom in 10 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff

zu, rührt 2 Stunden bei 20°C, konzentriert unter verringertem Druck zur Trockne und erhält 10 g Rohprodukt, das man an Siliciumdioxidgel chromatographiert, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (9/1) eluiert, und erhält 7,5 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(dl-cis-trans)-2,2,-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

Analyse:  $C_{22}H_{19}O_3N Cl_2Br_2$

Berechnet: C 45,86 H 3,32 N 2,43 Cl 12,30 Br 27,74 %

Gefunden: 46,2 3,6 2,4 12,5 27,5 %

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 267 nm  $E_1^1 = 34$

Infl. bei 272 nm  $E_1^1 = 35$

Max. bei 277 nm  $E_1^1 = 38$

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,20 - 1,44 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Methylgruppen; Peaks bei 1,54 bis 2,40 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe in 1- und 3-Stellung des Cyclopropanrings; Peaks bei 4,21 bis 4,51 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Dichlorvinylkette entsprechend dem trans-Isomeren; Peaks bei 4,97 bis 5,40 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Dichlorvinylkette entsprechend dem cis-Isomeren; Peaks bei 6,42 bis 6,50 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff am Kohlenstoff in  $\alpha$ -Stellung zur  $-C\equiv N$ -Gruppe; Peaks bei 7,0 bis 7,55 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

#### Beispiel 29

5-Benzyl-3-furymethyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In 30 cm<sup>3</sup> Benzol bringt man 7,6 g des (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure-

chlorids, 3,2 g 5-Benzyl-3-furylmethylalkohol ein, fügt tropfenweise 5 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt 48 Stunden bei 20°C, fügt Wasser zu, dekantiert die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mit Benzol, vereint die organischen Phasen, trocknet sie, konzentriert sie durch Destillation unter vermindertem Druck zur Trockne, chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan (7/3) eluiert, und erhält 6,1 g 5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$$[\alpha]_D^{20} = -19^{\circ} \quad (c = 0,5 \%, \text{Benzol})$$

Analyse: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (539,09)

Berechnet:	C 44,56	H 3,74	Br 29,65	Cl 13,15 %
Gefunden:	44,2	3,7	29,4	13,5 %

IR-Spektrum

Absorption bei 1725 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für Carbonyl;  
Absorptionen bei 1555, 1540, 1498, 1495 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für -C=C- und die aromatischen Kerne.

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 216 nm	E <sub>1</sub> <sup>1</sup> = 265
Infl. bei 251 nm	E <sub>1</sub> <sup>1</sup> = 10,5
Max. bei 257 nm	E <sub>1</sub> <sup>1</sup> = 8,5
Infl. bei 261 nm	E <sub>1</sub> <sup>1</sup> = 7
Infl. bei 263 nm	E <sub>1</sub> <sup>1</sup> = 6
Max. bei 268 nm	E <sub>1</sub> <sup>1</sup> = 4,5

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,22 - 1,25 - 1,28 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,6 - 2,32 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe von Cyclopropyl; Peak bei 3,93 ppm, charakteristisch für die Methylenwasserstoffe

2742546

des Benzylrests; Peaks bei 4,25 - 4,37 - 4,54 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette, Peaks bei 4,95 - 4,97 ppm und 6,0 - 6,05 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe des Methylen in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe; Peak bei 7,33 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 4-Stellung des Furylkerns; Peak bei 7,25 ppm, charakteristisch für die Phenylwasserstoffe.

Das im vorliegenden Beispiel als Ausgangsmaterial verwendete Säurechlorid ist im Beispiel 10 beschrieben und kann in der im Beispiel 16 beschriebenen Weise hergestellt werden, ausgehend von (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dichlorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

#### Beispiel 30

#### 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In eine Lösung von 9 g 3-Phenoxybenzylalkohol in einem Gemisch von 50 cm<sup>3</sup> Benzol und 10 cm<sup>3</sup> Pyridin bringt man tropfenweise eine Lösung von 19,35 g des Chlorids der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, rührt 18 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, extrahiert mit Benzol, trocknet über Magnesiumsulfat und konzentriert durch Destillation zur Trockne. Man reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Petroläther (Kp. 35-75°C) und Äthyläther (95/5) eluiert, und erhält 8,1 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

$[\alpha]_D^{20} = -20,5^{\circ}$  (c = 0,6 %, Benzol).

Analyse: C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (551,11)

Berechnet: C 45,17   H 3,66   Br 29,0   Cl 12,87 %

Gefunden:     45,7         3,7         28,5         13,0 %

809812/1015

Copy

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Carbonyl;  
Absorptionen bei  $1618, 1590\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die  
aromatischen Kerne.

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 228 nm	$E_1^1 = 216$
Infl. bei 267 nm	$E_1^1 = 34$
Max. bei 272 nm	$E_1^1 = 37,5$
Max. bei 278 nm	$E_1^1 = 36$

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,22, 1,27 - 1,29 ppm, charakteristisch für die ge-  
minalen Methylenwasserstoffe; Peaks bei 1,66 - 1,75 ppm und  
1,92 - 2,13 ppm, charakteristisch für das Wasserstoffatom in  
1-Stellung des Cyclopropylrings; Peak bei 1,92 - 2,33 ppm,  
charakteristisch für Wasserstoff in 3-Stellung des Cyclopro-  
pylrings; Peaks bei 4,22 - 4,38 und 4,38 - 4,57 ppm, charak-  
teristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substitu-  
ierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 5,12 - 5,13 ppm, charak-  
teristisch für die Methylenwasserstoffe des Benzylrests;  
Peaks bei 6,83 - 7,53 ppm, charakteristisch für die Wasser-  
stoffe der aromatischen Kerne.

Beispiel 31

3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-(1R-trans)-2,2,-dimethyl-  
3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In  $20\text{ cm}^3$  Benzol löst man 2 g des Chlorids der (1R-trans)-2,2-  
Dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-  
carbonsäure und 0,930 g 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimido-methanol,  
fügt tropfenweise  $2,5\text{ cm}^3$  Pyridin zu, rührt 48 Stunden bei  
 $20^\circ\text{C}$ , fügt Wasser zu, dekantiert, extrahiert mit Benzol,  
konzentriert zur Trockne, chromatographiert den Rückstand  
an Siliciumdioxidgel und eluiert mit einem Gemisch von Benzol

und Äthylacetat (9/1), wobei man 2,17 g 3,4,5,6-Tetrahydro-phthalimidomethyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2'-dibrom-2',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat vom  $F = 117^{\circ}\text{C}$  erhält.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,5^{\circ} \quad (c = 0,9 \%, \text{Benzol})$$

Analyse:  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N O}_4$  (532,066)

Berechnet: C 38,38 H 3,60 Br 30,04 Cl 13,32 N 2,63 %

Gefunden: 38,5 3,5 29,9 13,4 2,5 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1783 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für C=O; Absorptionen bei  $1728$  und  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für C=O und die Esterfunktion; Absorption bei  $1669 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für C=O.

UV-Spektrum (Äthanol)

Max. bei 223 nm  $E_1^1 = 301$

Max. bei 229-230 nm  $E_1^1 = 293$

Infl. bei 236 nm  $E_1^1 = 172$

Infl. bei 272 nm  $E_1^1 = 8$

### Beispiel 32

3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man arbeitet in gleicher Weise wie im Beispiel 16, ausgehend von 4,5 g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, und erhält das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

Stufe B: 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In eine Lösung von 2,7 g 3-Phenoxybenzylalkohol in 7 cm<sup>3</sup> Benzol bringt man bei 0°C die Lösung ein, die man durch Auflösen des in der Stufe A erhaltenen Säurechlorids in 7 cm<sup>3</sup> Benzol erhalten hat, fügt 1,5 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äthyläther, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne. Der Rückstand von 6,37 g wird durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel gereinigt, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (90/10) eluiert und 2,09 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat erhält.

Analyse: C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (551,12)

Berechnet: C 45,7 H 3,6 Br 29 Cl 12,8 %

Gefunden: 46,0 3,8 29,4 12,6 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1730 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C=O, Absorptionen bei 1615 - 1590 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für die aromatischen Kerne.

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 220 nm  $E_1^1 = 205$

Infl. bei 266 nm  $E_1^1 = 33$

Max. bei 271-272 nm  $E_1^1 = 36$

Max. bei 278 nm  $E_1^1 = 34$



MNR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,25 - 1,28 - 1,33 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen; Peaks bei 1,7 - 2,42 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe des Cyclopropylrests; Peaks bei 3,98 - 4,35 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 6,85 - 7,5 ppm, charakteristisch für Wasserstoffe der aromatischen Kerne; Peak bei 5,13 ppm, charakteristisch für die Methylenwasserstoffe des Benzylrests.

Die (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure kann in folgender Weise hergestellt werden:

In ein Gemisch von 20 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff und 20 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid bringt man 24 g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibromvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, bläst bei -10°C Chlor in die Reaktionslösung, wobei man auf das Reaktionsgefäß einen Kühler aufbringt, in dem Methanol von -60°C zirkuliert, rührt während 2 Stunden und 30 Minuten bei -10°C, 1 Stunde und 30 Minuten bei +10°C, läßt überschüssiges Chlor verdampfen, entfernt die Lösungsmittel durch Destillation unter verringertem Druck, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan, Äthylacetat und Essigsäure (75/25/1) und anschließend von Cyclohexan, Äthylacetat und Essigsäure (80/20/1) eluiert, und erhält 16,3 g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,33 - 1,56 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen; Peaks bei 1,7 - 12,25 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,11 - 4,37 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peak bei 10,8 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff der Carboxylgruppe.

Beispiel 33

(S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

Man geht vor in gleicher Weise wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, ausgehend von 4,5 g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, und erhält das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

Stufe B: (S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

In eine Lösung von 2,05 g (S)-Allethrolon in 7 cm<sup>3</sup> Benzol bringt man bei 0°C eine Lösung des in der Stufe A erhaltenen Säurechlorids in 7 cm<sup>3</sup> Benzol ein, fügt 1,5 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung von Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äther, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und konzentriert durch Destillation zur Trockne. Der Rückstand von 5,15 g wird durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel gereinigt, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (80/20) eluiert, kristallisiert aus Isopropyläther und erhält 1,86 g (S)-Allethrolon-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat vom F = 126°C.

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1713 - 1730 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C=O;  
Absorptionen bei 1658 - 1642 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für -C=C-;  
Absorptionen bei 923 - 995 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für -CH=CH<sub>2</sub>.

UV-Spektrum (Äthanol)

Max. bei 229 nm  $E_1^1 = 315$

Infl. bei 300 nm  $E_1^1 = 1$

809812/1015

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,32 - 1,35 - 1,38 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen; Peaks bei 4,23 - 4,4 ppm, 4,1 - 4,27 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 2,08 - 2,15 ppm, charakteristisch für die Methylwasserstoffe in 3-Stellung des Allethrolons; Peaks bei 2,98 - 3,08 ppm, charakteristisch für Methylen in 5-Stellung des Allethrolons; Peaks bei 4,83 - 5,25 ppm, charakteristisch für die endständigen Methylenwasserstoffe des Allethrolons; Peaks bei 5,5 - 6,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in  $\beta$ -Stellung zum Allylrest des Allethrolons; Peak bei 5,83 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 4'-Stellung des Allethrolons.

Beispiel 343-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylatStufe A: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In ein Gemisch von 30 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35-70°C) und 10 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid bringt man 5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, bringt das Reaktionsgemisch zum Rückfluß, hält es während 4 Stunden unter Rückfluß, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, fügt Benzol zu, konzentriert erneut durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne und erhält 5,4 g des Chlorids der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure.

Stufe B: 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Zu 3,2 g 3-Phenoxybenzylalkohol fügt man 5,4 g des in der Stufe A vorstehend erhaltenen Säurechlorids, 38 cm<sup>3</sup> Benzol und anschließend nach und nach bei etwa +8°C 4,35 g Pyridin, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Benzol, rührt 17 Stunden bei 20°C, gießt in ein Gemisch von Eis und Wasser, extrahiert mit Benzol, trock-

net über Magnesiumsulfat und konzentriert die benzolische Lösung zur Trockne, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Benzol und Äthylacetat (7/3) eluiert, kristallisiert aus Petroläther (Kp. 35-70°C) und erhält 4,7 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat vom  $F = 68^{\circ}\text{C}$ .

$$[\alpha]_D^{20} = -34^{\circ} \quad (c = 1 \%, \text{Chloroform})$$

Analyse:  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_3$  (551,20)

Berechnet: C 45,76    H 3,66    Br 29,00    Cl 12,86 %

Gefunden:    46,0        3,6        29,3        12,7 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1725 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Carbonyl;  
Absorptionen bei  $1615 - 1588 \text{ cm}^{-1}$  und  $1490 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die aromatischen Kerne.

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 227 nm         $E_1^1 = 214$

Infl. bei 266 nm         $E_1^1 = 33$

Max. bei 272 nm         $E_1^1 = 35$

Max. bei 278 nm         $E_1^1 = 36$

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,22 - 1,39 ppm und bei 1,26 - 1,42 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen; Peaks bei 1,66 - 2,08 ppm. charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,8 - 5,37 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der Gruppe  $-\text{C}-\text{OCH}_2$ ;

"  
O

charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Die in der Stufe A dieses Beispiels verwendete (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure wird in der Stufe A des vorstehenden Beispiels 11 hergestellt.

### Beispiel 35

(S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In 120 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid bringt man 17 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, bringt bei -65°C während etwa 2 Stunden 15,2 g Brom, gelöst in 40 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff ein, rührt 2 1/2 Stunden bei -65°C, läßt die Temperatur auf 20°C ansteigen, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne, löst den Rückstand in der Wärme in 50 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff, kühlt auf 0°C ab, rührt bei dieser Temperatur 45 Minuten, entfernt unlösliche Anteile durch Filtrieren, konzentriert das Filtrat durch Destillieren unter verringertem Druck zur Trockne, löst den Rückstand in 40 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff, rührt 30 Minuten bei -10°C, entfernt unlösliche Anteile durch Filtrieren, konzentriert das Filtrat durch Destillieren unter verringertem Druck zur Trockne, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (75/25) eluiert, kristallisiert aus Petroläther (Kp. 35-75°C) und erhält 1,465 (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure vom F = 124°C.

### NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,28 - 1,38 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen; Peaks bei 1,67 - 2,0 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,67 - 5,33 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff der substituierten Äthyl-Seitenkette.

809812/1015

Stufe B: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In 15 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35-75°C) bringt man 1,43 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, fügt 2,5 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid zu, bringt zum Rückfluß, hält den Rückfluß 4 1/2 Stunden aufrecht, entfernt überschüssiges Thionylchlorid und das Lösungsmittel durch Destillation unter verringertem Druck, fügt Benzol zu dem Rückstand, konzentriert durch Destillation unter verringertem Druck zur Trockne und erhält das Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure in roher Form, das als solches in der nächsten Stufe verwendet wird.

Stufe C: (S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Zu einer Lösung des in der Stufe B erhaltenen (1R-cis)-Säurechlorids in 10 cm<sup>3</sup> Benzol fügt man bei +2°C 0,7 g (S)-Allethrolon, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Benzol, fügt 0,5 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äthyläther, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und konzentriert zur Trockne. Man erhält 2,02 g rohen Ester, den man durch Chromatographie reinigt, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (80/20) eluiert. Man erhält 1,224 g (S)-Allethrolon-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (470,162)

Berechnet: C 43,4 H 4,3 Br 34,0 F 8,1 %

Gefunden: 43,2 4,4 33,7 8,1 %

UV-Spektrum (Äthanol)

Max. bei 227-228 nm  $E_1^1 = 348$

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,25 - 1,36 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der geminalen Methylgruppen; Peaks bei 2,0 - 2,06 ppm, charakteristisch für die Methylwasserstoffe in 2-Stellung des Allethrolons; Peaks bei 4,83 - 5,25 ppm, charakteristisch für die endständigen Methylenwasserstoffe der Allethrolon-Seitenkette; Peaks bei 5,5 bis 6,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in  $\beta$ -Stellung der Allethrolon-Seitenkette und den Wasserstoff am Kohlenstoffatom in 1-Stellung des Allethrolons; Peaks bei 4,83 - 6,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 1,67 - 2,16 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 2,95 - 3,05 ppm, charakteristisch für die Methylenwasserstoffe in  $\alpha$ -Stellung der Allethrolon-Seitenkette; Peaks bei 1,67 bis 3,17 ppm, charakteristisch für Methylen des Allethrolon-Rings.

Beispiel 36

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Stufe A: Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In 15 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35-75°C) bringt man 2,5 g der in Stufe A des Beispiels 35 erhaltenen (1R-cis)-Carbonsäure ein, fügt 7 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid zu, bringt zum Rückfluß, behält den Rückfluß 13 1/2 Stunden bei, konzentriert durch Destillieren unter verringertem Druck zur Trockne, fügt Benzol zu, konzentriert zur Trockne und erhält das Chlorid der (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure in roher Form, das als solches in der folgenden Stufe verwendet wird.

Stufe B: (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst da: in der Stufe A erhaltene Säurechlorid in 15 cm<sup>3</sup> Benzol, fügt bei +2°C 1,995 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-alkohol, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Benzol, zu, bringt 1 cm<sup>3</sup> Pyridin ein, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äther, konzentriert durch Destillation zur Trockne, reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (90/10) eluiert, und erhält 1,972 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N (543,22)

Berechnet: C 48,6 H 3,5 Br 29,4 F 7,0 N 2,6 %

Gefunden: 48,9 3,5 29,6 7,1 2,5 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei 1735 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für C=O; Absorptionen bei 1588 - 1610 cm<sup>-1</sup> und 1487 cm<sup>-1</sup>, charakteristisch für die aromatischen Kerne.

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 230 nm  $E_1^1 = 208$

Infl. bei 268 nm  $E_1^1 = 34$

Infl. bei 273 nm  $E_1^1 = 37$

Max. bei 278 nm  $E_1^1 = 40$

Infl. bei 285 nm  $E_1^1 = 29$



NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peaks bei 1,03 bis 1,45 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,75 - 2,0 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,42 - 5,17 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 6,4 - 6,47 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in  $\alpha$ -Stellung zu  $C\equiv N$ ; Peaks bei 6,92 - 7,67 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Beispiel 373-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylatStufe A: Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

In 40 cm<sup>3</sup> Petroläther (Kp. 35-75°C) bringt man 11g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure ein, fügt 10 cm<sup>3</sup> Thionylchlorid zu, bringt das Reaktionsgemisch zum Rückfluß, hält es 4 Stunden unter Rückfluß, entfernt überschüssiges Thionylchlorid und das Lösungsmittel durch Destillieren unter verringertem Druck, fügt Benzol zu, konzentriert erneut zur Trockne und erhält das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, das man als solches in der nächsten Stufe verwendet.

Stufe B: 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man löst das in der Stufe A erhaltene Säurechlorid in 50 cm<sup>3</sup> Benzol und erhält 56 cm<sup>3</sup> Lösung (Lösung A).

In 18,5 cm<sup>3</sup> der Lösung A bringt man bei +2°C 2,4 g 3-Phenoxybenzylalkohol, gelöst in 2,5 cm<sup>3</sup> Benzol, ein, fügt 1 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äther, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, konzentriert zur Trockne,

809812/1015

reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Benzol (95/5) eluiert, und erhält 3,204 g 3-Phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

Analyse:  $C_{21}H_{20}Br_2F_2O_3$  (518,206)

Berechnet: C 48,7 H 3,9 Br 30,9 F 7,3 %

Gefunden: 48,9 3,9 31,0 7,1 %

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 225 nm  $E_1^1 = 225$

Infl. bei 265 nm  $E_1^1 = 33$

Max. bei 271 nm  $E_1^1 = 37$

Max. bei 277 nm  $E_1^1 = 36$

NMR-Spektrum (Deuteriochloroform)

Peak bei 1,27 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,58 - 2,17 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 3,67 - 4,33 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peak bei 5,13 ppm, charakteristisch für Methylen in  $\alpha$ -Stellung zu Carboxyl; Peaks bei 7,58 - 7,75 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Die in der Stufe A dieses Beispiels verwendete (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure kann in folgender Weise hergestellt werden:

In 150 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid löst man 26,4 g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, bringt in die erhaltene Lösung bei -60°C während etwa 1 1/2 Stunden eine Lösung von 24 g Brom in 50 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff ein, rührt 3 Stunden bei -60°C, bringt die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 20°C, konzentriert durch Destillieren unter verringertem Druck zur Trockne, kristallisiert aus Petroläther

2742546

und erhält 14,09 g (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure vom  $F = 116^{\circ}\text{C}$ .

Analyse:  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{F}_2\text{O}_2$  (335,98)

Berechnet: C 28,6 H 3,0 Br 47,6 F 11,3 %

Gefunden: 28,8 3,1 47,7 11,5 %

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peak bei 1,33 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,5 - 2,33 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 3,67 - 4,41 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peak bei 10,9 ppm, charakteristisch für den Carboxylwasserstoff.

Beispiel 38

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat

Man stellt das Chlorid der (1R-trans)-2,2-Dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, ausgehend von 11 g der Säure, wie in Beispiel 37 her und löst das erhaltene Säurechlorid in 50 cm<sup>3</sup> Benzol und erhält so 56 cm<sup>3</sup> einer Säurechloridlösung (Lösung A).

In 37,5 cm<sup>3</sup> der Lösung A bringt man bei 0°C 5,4 g  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzylalkohol, gelöst in 5 cm<sup>3</sup> Benzol, ein, fügt 2 cm<sup>3</sup> Pyridin zu, rührt 16 Stunden bei 20°C, gießt das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus Wasser, Eis und Chlorwasserstoffsäure, extrahiert mit Äthyläther und konzentriert nach den üblichen Behandlungsweisen durch Destillieren unter verringertem Druck zur Trockne. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Siliciumdioxidgel gereinigt, wobei man mit einem Gemisch von Cyclohexan und Äthylacetat (90/10) eluiert. Man erhält 5,46 g (R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-difluor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat.

809812/1015

Analyse:  $C_{22}H_{19}Br_2F_2N O_3$  (543,22)

Berechnet: C 48,6 H 3,5 Br 29,4 N 2,6 F 7 %

Gefunden: 49,1 3,5 28,8 2,5 6,7 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1745\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für Carbonyl;  
Absorptionen bei  $1615 - 1590\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die  
aromatischen Kerne.

UV-Spektrum (Äthanol)

Infl. bei 230 nm  $E_1^1 = 192$

Infl. bei 269 nm  $E_1^1 = 34$

Infl. bei 273 nm  $E_1^1 = 36$

Max. bei 278 nm  $E_1^1 = 39$

Infl. bei 305 nm  $E_1^1 = 1$

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,2 - 1,33 ppm, charakteristisch für die geminalen  
Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,9 - 2,25 ppm, charakteristisch  
für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 3,66 - 4,33 ppm,  
charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der sub-  
stituierten Äthyl-Seitenkette; Peak bei 6,45 ppm, charakteri-  
stisch für den Wasserstoff am gleichen Kohlenstoffatom wie der  
Rest  $C\equiv N$ ; Peaks bei 6,91 - 7,58 ppm, charakteristisch für die  
Wasserstoffatome der aromatischen Kerne.

Beispiel 39

3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[2'-(R,S)-fluor-2'-chlor-  
1',2'-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat (Isomere A und B)

Stufe A: (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-[2'-(R,S)-fluor-2'-chlor-  
1',2'-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carbonsäure

In  $100\text{ cm}^3$  Tetrachlorkohlenstoff löst man 8,9 g (1R-cis)-2,2-  
Dimethyl-3-(2'-chlor-2'-fluorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure

2742546

(Gemisch der Isomeren E und Z), fügt bei  $-10^{\circ}\text{C}$  während etwa 30 Minuten  $2,4\text{ cm}^3$  Brom, gelöst in  $20\text{ cm}^3$  Tetrachlorkohlenstoff, zu, rührt 4 Stunden bei  $+10^{\circ}\text{C}$ , konzentriert durch Destillieren unter verringertem Druck zur Trockne, chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit Äthylacetat eluiert, und erhält 13,7 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-[2'-(R,S)-fluor-2'-chlor-1',2'-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carbonsäure.

#### IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1710\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für C=O; Absorption bei  $3510\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für OH.

#### NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,30 - 1,32 - 1,42 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,75 - 2,08 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peaks bei 4,67 - 5,50 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peak bei 10,75 ppm, charakteristisch für den Carboxylwasserstoff.

#### Stufe B: 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[2'-(R,S)-fluor-2'-chlor-1',2'-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat

Man vermischt 3,5 g (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-[2'-(R,S)-fluor-2'-chlor-1',2'-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carbonsäure, erhalten in Stufe A, 3,5 g 3-Phenoxybenzylalkohol, 3,5 g Dimethylformamid-neopentylacetal und  $35\text{ cm}^3$  Benzol, bringt das Reaktionsgemisch auf  $50^{\circ}\text{C}$ , hält es 17 Stunden bei dieser Temperatur, kühlt ab, konzentriert durch Destillieren unter verringertem Druck zur Trockne, chromatographiert den Rückstand an Siliciumdioxidgel, wobei man mit einem Gemisch von Benzol und Cyclohexan (1/1) eluiert, und erhält einerseits 1,050 g des Isomeren A von 3-Phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[2'-(R,S)-fluor-2'-chlor-1',2'-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat vom F =  $50^{\circ}\text{C}$ .

809812/1015

Analyse:  $C_{21}H_{20}Br_2ClF O_3$  (534,65)

Berechnet: C 47,17 H 3,77 Cl 6,63 F 3,55 Br 29,89 %

Gefunden: 47,4 3,8 7,2 3,7 29,4 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Absorption bei  $1735\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für C=O; Absorptionen bei  $1675 - 1590 - 1490\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die aromatischen Kerne.

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,23 - 1,39 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,73 - 2,01 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peak bei 5,08 ppm, charakteristisch für die Methylenwasserstoffe des Benzylrests; Peaks bei 5,08 - 5,50 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 6,83 - 7,58 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Andererseits isoliert man 0,62 g des Isomeren B.

Analyse:

Berechnet: C 47,17 H 3,77 Cl 6,03 F 3,55 Br 29,89 %

Gefunden: 47,5 3,8 6,2 3,6 29,6 %

IR-Spektrum (Chloroform)

Identisch mit dem des Isomeren A.

NMR-Spektrum (Deuterochloroform)

Peaks bei 1,22 - 1,34 ppm, charakteristisch für die geminalen Methylwasserstoffe; Peaks bei 1,75 - 2,0 ppm, charakteristisch für die Cyclopropylwasserstoffe; Peak bei 5,12 ppm, charakteristisch für die Methylenwasserstoffe des Benzylrests; Peaks bei 4,83 - 5,33 ppm, charakteristisch für den Wasserstoff in 1'-Stellung der substituierten Äthyl-Seitenkette; Peaks bei 5,83 bis 7,5 ppm, charakteristisch für die Wasserstoffe der aromatischen Kerne.

Die (1R-cis)-2,2-Dimethyl-3-(2'-chlor-2'-fluorvinyl)-cyclopropan-1-carbonsäure, die in Stufe A verwendet wurde, kann in analoger Weise wie von D. Brown in der Dissertation von 1974 mit dem Titel "Structure Activity Studies of Halopyrethroids", veröffentlicht 1976 von Xerox University Microfilms Ann. A bor., Michigan, USA, Seiten 27 bis 29, zur Herstellung der entsprechenden dl-trans-Säure beschrieben hergestellt werden, wobei man jedoch das tert.-Butyl-2,2-dimethyl-(3S)-formylcyclopropan-(1R)-carboxylat anstelle des tert.-Butyl-2,2-dimethyl-(3R,S)-formylcyclopropan-(1R,S)-carboxylats verwendet.

#### Beispiel 40

Untersuchung der insektiziden Eigenschaften der Isomeren A und B von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindungen  $Y_1$  und  $Y_2$ ), der insektiziden Eigenschaften der Isomeren A und B von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindungen  $Y_3$  und  $Y_4$ ) sowie der folgenden Verbindungen:

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(dl-cis-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindung  $Y_5$ ),

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindung  $Y_6$ ),

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dibrom-1',2'-dichloräthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindung  $Y_7$ ),

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindung  $Y_8$ ) und

5-Benzyl-3-furylmethyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindung  $Y_9$ ).

Untersuchung der letalen Wirkung der Verbindungen gegenüber Stubenfliegen

1) Untersuchung der Aktivität der Verbindung Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> und Y<sub>4</sub>

Die untersuchten Insekten sind weibliche Stubenfliegen im Alter von 4 Tagen. Man arbeitet unter topischer Anwendung von 1 µl der acetonischen Lösung auf den dorsalen Thorax der Insekten mittels einer Mikrovorrichtung von Arnold. Man verwendet 50 Tiere pro Behandlung. Man kontrolliert die Sterblichkeit 24 Stunden nach der Behandlung.

Man führt die Untersuchung ohne Synergisten oder unter Zusatz von Piperonylbutoxid (10 Teile des Synergisten pro 1 Teil der zu untersuchenden Verbindung) durch.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt und sind in LD<sub>50</sub> oder der Dosis (in ng) dargestellt, die zur Tötung von 50 % der Insekten notwendig ist.

LD <sub>50</sub> in ng				
	Verbindung Y <sub>1</sub> (Isomeres A)	Verbindung Y <sub>2</sub> (Isomeres B)	Verbindung Y <sub>3</sub> (Isomeres A)	Verbindung Y <sub>4</sub> (Isomeres B)
ohne Synergist	1,13	1,0	1,25	0,60
mit Synergist	0,24	0,55	0,83	0,46

**Schlußfolgerung:**

Die Verbindungen Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> und Y<sub>4</sub> gemäß der Erfindung weisen eine äußerst starke letale Aktivität gegenüber der Stubenfliege auf. Diese Wirksamkeit wird durch den Zusatz von Piperonylbutoxid noch verstärkt.



2) Untersuchung der Wirksamkeit der Verbindung Y<sub>7</sub>

Die Untersuchung wird unter den vorstehenden Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind im folgenden aufgeführt:

	<u>Dosis in mg</u> des aktiven Materials/l	<u>Prozentuale</u> Sterblichkeit in 24 Std.	<u>LD</u> in 50 ng/Insekt
Verbindung Y <sub>7</sub> ohne Syn- ergisten	5	83,3	2,03
	3,75	76,7	
	2,50	63,3	
	1,25	26,6	
Verbindung Y <sub>7</sub> mit Syn- ergisten	5	100	0,99
	2,5	93,3	
	1,0	46,6	
	0,5	16,7	

Schlußfolgerung:

Die Verbindung Y<sub>7</sub> besitzt eine starke insektizide Wirksamkeit gegenüber der Stubenfliege.

B) Untersuchung der tödlichen Wirkung auf Larven Spodoptera littoralis

- 1) Die Untersuchungen werden durch topische Anwendung einer acetonischen Lösung mittels einer Mikrovorrichtung von Arnold auf den dorsalen Thorax von Larven durchgeführt. Man verwendet 10 bis 15 Larven pro Dosis des zu untersuchenden Produkts. Die verwendeten Larven sind Larven des vierten Larvenstadiums, d.h. im Alter von etwa 10 Tagen, aufgezogen bei 24°C und einer relativen Feuchtigkeit von 65 %. Nach der Behandlung werden die Einzeltiere auf ein künstliches Nährmilieu aufgebracht (Poitait-Milieu).

Man kontrolliert die Sterblichkeit 48 Stunden nach der Behandlung.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

LD <sub>50</sub> in ng	
Verbindung Y <sub>1</sub> (Isomeres A)	Verbindung Y <sub>2</sub> (Isomeres B)
0,68	0,32

Schlußfolgerung: Die Verbindungen Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> gemäß der Erfindung besitzen eine äußerst hohe letale Wirkung gegenüber den Larven von Spodoptera littoralis.

- 2) Untersuchung der insektiziden Wirksamkeit eines fast äquimolekularen Gemischs der Verbindung Y<sub>1</sub> und der Verbindung Y<sub>2</sub> sowie eines praktisch äquimolekularen Gemischs der Verbindung Y<sub>3</sub> und der Verbindung Y<sub>4</sub> sowie der Verbindung Y<sub>7</sub> und der Verbindung Y<sub>9</sub> gegenüber Raupen von Spodoptera littoralis

Die Untersuchungen werden durch topische Anwendung durchgeführt. Man bringt 1 µl einer acetonischen Lösung des zu untersuchenden Produkts auf den dorsalen Thorax jedes Individuums auf. Man verwendet 15 Raupen von Spodoptera littoralis im 4. Larvenstadium für jede verwendete Dosis. Nach der Behandlung werden die Individuen auf ein künstliches Nährmilieu (Poitait-Milieu) aufgebracht. Man kontrolliert die Wirksamkeit (Prozentsatz der Sterblichkeit in Bezug

2742546

auf nichtbehandelte Kontrolltiere) 24 Stunden und anschließend 48 Stunden nach der Behandlung und bestimmt die letale Dosis 50 ( $LD_{50}$ ) in ng pro Raupe.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Verbindung	mg des aktiven Materials pro 1 ng/Raupe	% Wirksamkeit		$LD_{50}$ nach 48 Stunden in ng/Raupe
		24 Std.	48 Std.	
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verb. $Y_1$ (Isomeres A) und der Verbindg. $Y_2$ (Isomeres B)	0,5	80,0	66,7	0,38
	0,375	53,3	40,0	
	0,25	33,3	33,3	
	0,125	0	0	
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verb. $Y_3$ (Isomeres A) und der Verbindg. $Y_4$ (Isomeres B)	0,5	100	100	0,31
	0,375	76,7	73,3	
	0,25	40,0	40,0	
	0,125	49,3	20,0	
<u>Verbindung <math>Y_7</math></u>	2,5		100	0,51
	1,25		66,6	
	0,625		53,3	
	0,312		40,0	
<u>Verbindung <math>Y_9</math></u>	1		93,2	0,51
	0,75		66,6	
	0,50		46,6	
	0,25		13,3	

Kontrollversuch: keine Sterblichkeit

Schlußfolgerung: Die untersuchten Verbindungen weisen eine sehr hohe insektizide Aktivität gegenüber *Spodoptera littoralis* auf.

809812/1015

C) Untersuchung der Schockwirkung an der Stubenfliege

Als Testtiere verwendet man weibliche Stubenfliegen im Alter von 4 Tagen. Man arbeitet durch direkte Zerstäubung in Keams und March-Kammern unter Verwendung eines Gemischs von gleichen Volumina von Aceton und Kerosin als Lösungsmittel (Menge der verwendeten Lösung  $2 \times 0,2 \text{ cm}^3$ ). Man verwendet etwa 50 Insekten pro Behandlung. Die Kontrolle wird jede Minute bis zu 10 Minuten und anschließend bis zu 15 Minuten durchgeführt, und man bestimmt die  $KT_{50}$  nach üblichen Methoden.

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

$KT_{50}$ in Minuten (für eine Konzentration von 1 g/l)			
Verbindung $Y_1$ (Isomeres A)	Verbindung $Y_2$ (Isomeres B)	Verbindung $Y_3$ (Isomeres A)	Verbindung $Y_4$ (Isomeres B)
3,5	6,5	4,5	4,2

Die  $KT_{50}$  oder "knock-time" 50 bezeichnet die notwendige Zeit, um 50 % der Insekten mit einer bestimmten Dosis des zu untersuchenden Produkts zu bekämpfen. Die Zeit ist umgekehrt proportional zu der Geschwindigkeit der Wirkung des Produkts.

Schlußfolgerung:

Die Verbindungen  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  gemäß der Erfindung weisen eine gute Schockwirksamkeit gegenüber Fliegen auf.

D) Untersuchung der insektiziden Wirksamkeit der Verbindungen  $Y_3$  (Isomeres A) und  $Y_4$  (Isomeres B),  $Y_5$ ,  $Y_6$ ,  $Y_7$  und  $Y_8$  an Larven von *Epilachna varivestris*

Man führt die Untersuchungen durch topischen Auftrag in analoger Weise wie bei den Larven von *Spodoptera* durch. Man verwendet Larven des vorletzten Larvenstadiums, und nach der Behandlung werden die Larven mit Bohnenpflanzen ernährt. Man kontrolliert die Sterblichkeit 72 Stunden nach der Behandlung.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Verbin- dung	Dosis in mg/l	% Sterblichkeit	LD <sub>50</sub> in ng/Insekt
Verbind. Y <sub>3</sub> (Isomeres A)	1,25	100	0,37
	1	90	
	0,625	60	
	0,312	50	
Verbind. Y <sub>4</sub> (Isomeres B)	1	90,0	0,20
	0,625	80,0	
	0,312	70,0	
	0,156	40,0	
Verbind. Y <sub>5</sub>	5	100	0,53
	2,5	80	
	1,25	70	
	0,625	50	

Verbindung	Dosis in mg/l	% Sterblichkeit	LD <sub>50</sub> in ng/Insekt
Verbind. Y <sub>6</sub>	2,5	90	0,44
	1,25	80	
	0,625	60	
	0,312	40	
Verbind. Y <sub>7</sub>	5	100	0,93
	2,5	90	
	1,25	50	
	0,625	40	
Verbind. Y <sub>8</sub>	5	100	0,88
	2,5	80	
	1,25	60	
	0,625	40	
	0,312	20	

E) Untersuchung der insektiziden Wirksamkeit eines Gemischs in praktisch äquimolekularen Anteilen der Verbindung Y<sub>1</sub> (Isomeres A) und der Verbindung Y<sub>2</sub> (Isomeres B) und eines Gemischs in etwa äquimolekularen Anteilen der Verbindung Y<sub>3</sub> (Isomeres A) und der Verbindung Y<sub>4</sub> (Isomeres B) an Sitophilus granarius und Tribolium castaneum

Die Untersuchung wird durch direkte Bestäubung von infiziertem Weizen durchgeführt. Man zerstäubt 5 ml einer acetonischen Lösung des zu untersuchenden Produkts und 0,1 cm<sup>3</sup> Was-

ser über 100 g Weizen, der in einem 1 l-Kolben eines in Bewegung befindlichen Rotationsverdampfers enthalten ist. Man bewirkt eine künstliche Infektion mit 50 Individuen (Sitophilus oder Tribolium). Für jede Dosis bestimmt man den Prozentsatz der Sterblichkeit nach 7 Tagen unter Bezugnahme auf einen nicht-behandelten Kontrollversuch und Berechnung eines Mittels von 100 Individuen, und man bestimmt die letalen Konzentrationen 50 ( $LC_{50}$ ). Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Verbindung	Dosis in ppm	% Wirksamkeit nach 7 Tagen Sitophilus granarius	% Wirksamkeit nach 7 Tagen Tribolium castaneum	$LC_{50}$ in ppm Sitophilus	$LC_{50}$ in ppm Tribolium
Gemisch in annähernd äquimolekularen Anteilen	1	67,0	100,0		
Verbindung $Y_1$ (Isomeres A)					
und der Verbindung $Y_2$ (Isomeres B)	0,5	28,7	92,0	0,75	0,32
	0,25	4,0	24,3		
Gemisch in annähernd äquimolekularen Anteilen	1	62,5	100		
Verbindung $Y_3$ (Isomeres A)					
und der Verbindung $Y_4$ (Isomeres B)	0,5	18,4	99,0	0,85	0,22
	0,25	2,0	62,6		

Natürliche Sterblichkeit beim Kontrollversuch: Sitophilus 1,0 %  
Tribolium 4,0 %

#### Schlußfolgerung:

Die untersuchten Gemische besitzen eine starke insektizide Wirksamkeit gegenüber Tribolium castaneum.

Ihre Wirksamkeit gegenüber Sitophilus granarius ist etwas geringer.

F) Untersuchung der insektiziden Wirksamkeit eines Gemischs in fast äquimolekularen Anteilen der Verbindung  $Y_1$  (Isomeres A) und der Verbindung  $Y_2$  (Isomeres B) und eines Gemischs in fast äquimolekularen Anteilen der Verbindung  $Y_3$  (Isomeres A) und der Verbindung  $Y_4$  (Isomeres B) gegenüber *Blatella Germanica* (männliche erwachsene Individuen)

Man führt die Untersuchung an einem Glasfilm durch. Man bringt in Petrischalen von  $154 \text{ cm}^3$   $2 \text{ cm}^3$  einer acetoni-schen Lösung von  $10 \text{ mg/l}$  des zu untersuchenden Produkts ein und läßt anschließend das Aceton verdampfen: der gebildete Film entspricht  $1,3 \text{ mg}$  aktives Material pro  $\text{m}^2$ . Die Insekten werden auf den Film aufgesetzt. Man zählt die erlegenen Insekten nach 5 Minuten, 10 Minuten, 15 Minuten, 20 Minuten, 25 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten und 60 Minuten. Man entnimmt die Insekten aus der Petrischale und bringt sie in saubere Behälter ein. Man kontrolliert die Sterblichkeit nach 24, 48 und 72 Stunden (die Prozentsätze der erlegenen und der getöteten Insekten werden unter Bezugnahme auf eine unbehandelte Kontrolle bestimmt).

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:



Verbindungen	Aktives	% der entkräfteten Individuen (K.D.)										% Sterblichkeit	
		Material	5	10	15	20	25	30	40	50	60	24	48
		in mg/l	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Std.	Std.
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verbind. Y <sub>1</sub> (Isomeres A) und der Verbind. Y <sub>2</sub> (Isomeres B)	10		20,0	40,0	70,0	80,0	85,0	90,0	100	100	95,0	90,0	95,0
	1		15,0	10,0	10,0	20,0	30,0	35,0	60,0	70,0	85,0	40,0	70,0
	0,1		0	0	0	10,0	10,0	10,0	15,0	20,0	30,0	0	0
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verbind. Y <sub>3</sub> (Isomeres A) und der Verbind. Y <sub>4</sub> (Isomeres B)	10		30,0	45,0	70,0	85,0	95,0	95,0	100	100	100	100	100
	1		5,0	10,0	35,0	55,0	60,0	70,0	70,0	95,0	100	50,0	65,0
	0,1		0	0	5,0	10,0	20,0	30,0	30,0	35,0	10,0	10,0	10,0
Kontrolle			0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

2742546

Schlußfolgerung: Die Gemische in etwa äquimolekularen Anteilen der Verbindungen Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> sowie die Gemische der Verbindungen Y<sub>3</sub> und Y<sub>4</sub> in etwa äquimolekularen Anteilen besitzen eine beträchtliche insektizide Wirksamkeit gegenüber Blatella Germanica.

Beispiel 41

Untersuchung der akariziden Wirksamkeit der Verbindung  $Y_{21}$  eines Gemischs der Verbindungen  $Y_1$  (Isomeres A) und  $Y_2$  (Isomeres B) und eines Gemischs der Verbindungen  $Y_3$  (Isomeres A) und  $Y_4$  (Isomeres B)

A) Aktivität gegenüber Tetranychus urticaeOvizide und larvizide Untersuchung

Man verwendet Bohnenblätter, die mit 10 Weibchen von Tetranychus urticae pro Blatt befallen sind und an ihren Rändern mit Leim bestrichen sind. Man läßt die Weibchen während 24 Stunden Eier legen, entfernt sie und teilt die derart mit Eiern bestückten Blätter in zwei Gruppen.

- a) Eine erste Gruppe wird mit der zu untersuchenden Verbindung behandelt; man zerstäubt  $0,5 \text{ cm}^3$  wäßrige Lösung über jedes Blatt, wobei man sich Konzentrationen von 50 und 25 g der zu untersuchenden Verbindung pro ha bedient.
- b) Eine zweite Gruppe von Blättern wird nicht behandelt und dient als Kontrollgruppe.

Die Zählung der lebenden Eier und lebenden Larven erfolgt 9 Tage nach Beginn der Behandlung. Die Ergebnisse, ausgedrückt als Prozentsatz der Sterblichkeit der Eier und der Larven sind in der folgenden Tabelle aufgeführt (unter Berücksichtigung des Kontrollversuchs ohne Behandlung).

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

<u>Verbindungen</u>	g aktives Material pro ha	Anzahl der ge- legten Eier	% Sterblichkeit	
			Eier	Larven
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verbind. Y <sub>1</sub> (Isomeres A) und der Verbind. Y <sub>2</sub> (Isomeres B)	50	103	25,2	33,8
	25	161	22,4	22,4
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verbind. Y <sub>3</sub> (Isomeres A) und der Verbind. Y <sub>4</sub> (Isomeres B)	50	85	45,9	23,9
	25	61	19,7	21,5
Kontrolle	0	181	7,7	2,4

Schlußfolgerung:

- Die Gemische der Verbindungen Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> sowie der Verbindungen Y<sub>3</sub> und Y<sub>4</sub> weisen eine ausgezeichnete ovizide und larvizide Wirksamkeit gegenüber Tetranychus urticae auf.

B) Wirksamkeit gegenüber Panonychus ulmi

Die Untersuchung wird mit der Verbindung Y<sub>2</sub> an Weinstöcken der Rebenart "SIRAH" durchgeführt. Man führt vier Wiederholungen pro Dosis nach der Block-Methode durch. In jeden Block wird eine nicht-behandelte Probe einbezogen.

Jede Elementarzelle weist 10 Reben auf.

Man führt eine einzige Behandlung auf der Basis von 1000 l des Breies pro ha mit Hilfe eines Van de Weij-Zerstäubers bei konstantem Druck durch.

Man kontrolliert 7 Tage, 16 Tage und anschließend 26 Tage nach der Behandlung. Man zählt die mobilen Formen (Larven und Erwachsene), die an 15 Blättern vorhanden sind, wobei man sie durch Abbürsten einsammelt. Die Ergebnisse drückt man in Bezug auf die nicht-behandelte Probe aus.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

<u>Anzahl der mobilen Formen an 15 Blättern</u>			
Dosis	7 Tage	16 Tage	26 Tage
2,5 g/hl der Verbindung Y <sub>2</sub>	338	453	356
Kontrolle	492	967	696

Schlußfolgerung:

Die Verbindung Y<sub>2</sub> weist eine deutliche akarizide Wirksamkeit gegenüber Panonychus ulmi im ausgewachsenen sowie im Lavenzustand auf.

Beispiel 42

Nematizide Wirksamkeit gegenüber Ditylenchus myceliophagus eines Gemischs der Verbindung Y<sub>1</sub> (Isomeres A) und der Verbindung Y<sub>2</sub> (Isomeres B) sowie eines Gemischs der Verbindung Y<sub>3</sub> (Isomeres A) und der Verbindung Y<sub>4</sub> (Isomeres B)

In ein Gefäß, das 10 ml der zu untersuchenden wäßrigen akariziden Lösung enthält, bringt man 0,5 ml Wasser mit etwa 2000 Nematoden ein. Die Sterblichkeitskontrolle führt man mit der binokularen Lupe 24 Stunden nach der Behandlung und an drei Wiederholungen durch, die jeweils einer Entnahme von 1 ml der zu untersuchenden Lösung entsprachen.

Die experimentellen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt (die Ergebnisse sind als Prozentsatz der Sterblichkeit ausgedrückt), wobei die nicht-behandelte Kontrolle berücksichtigt wurde.

<u>Verbindung</u>	Aktives Material in mg/l	% Sterblichkeit
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verbindung Y <sub>1</sub> (Isomeres A) und der Verbindung Y <sub>2</sub> (Isomeres B)	10	99 %
	1	23,5 %
Annähernd äquimolekulares Gemisch der Verbindung Y <sub>3</sub> (Isomeres A) und der Verbindung Y <sub>4</sub> (Isomeres B)	10	99,3 %
	1	41,5 %
Kontrolle	0	3,2

Schlußfolgerung:

Die untersuchten Gemische weisen eine interessante nematizide Wirksamkeit gegenüber *Ditylenchus myceliophagus* auf.

Beispiel 43

Untersuchung der ixodiziden Wirksamkeit (Wirksamkeit gegenüber Zecken) eines äquimolekularen Gemischs der Verbindung Y<sub>1</sub> und der Verbindung Y<sub>2</sub>

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen verwendet man eine Lösung, deren Herstellung im Beispiel 29 beschrieben wurde.

Diese Lösung weist 0,5 % des aktiven Prinzips auf und wird für die Anwendung im 50-fachen seines Volumens an Wasser verdünnt, was zu einer Konzentration von 1/10 000 führt.

A) Test in vitro

Zecken des Stammes "*Rhipicephalus sanguineus*" wurden von Hunden abgenommen. Sie wurden 30 Minuten mit dem Präparat in Kontakt gehalten, das 1/10 000 des aktiven Prinzips enthielt. Es wurde festgestellt, daß nach 30 Minuten die Zecken unkoordinierte Bewegungen durchführen und sie 4 Stunden später tot sind (wohingegen die Kontroll-Zecken nicht geschädigt sind).

### B) Untersuchung am Hund

Es wurden zwei von Zecken des Genus *Rhipicephalus sanguineus* befallene Hunde untersucht; die Zecken waren hauptsächlich am Kopf, an den Ohren, am Hals und an der Vorderbrust vorhanden.

Man tränkt den Körper jedes Tieres mit einer Lösung, die 1/10 000 des aktiven Prinzips enthält (2,5 l pro Hund).

Der Ort, an dem sich die Tiere befinden, wird mit dem Rest der zur Behandlung dienenden Lösung bestäubt.

Man stellt fest, daß nach 24 Stunden die Zecken noch vorhanden sind und noch Bewegungen durchführen.

Nach 72 Stunden sind die Zecken noch fixiert, jedoch tot.

Die lokale Toleranz ist im allgemeinen ausgezeichnet, die Tiere wurden 8 Tage nach der Behandlung beobachtet.

### Beispiel 44

Untersuchung der antifungiden Wirksamkeit von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[1',2',2',2'-(R,S)-tetrabromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindungen  $Y_1 + Y_2$  oder A) und von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[2',2'-dichlor-1',2'-(R,S)-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat (Verbindungen  $Y_3 + Y_4$  oder B)

Man untersucht die fungistatische Wirkung der zu untersuchenden Verbindungen, wobei man 0,5 cm<sup>3</sup> der Lösung der Verbindung und 0,5 cm<sup>3</sup> einer Suspension der zu bekämpfenden Pilzsporen von 100 000 Sporen pro cm<sup>3</sup> in 4 cm<sup>3</sup> des Nährmediums STARON einbringt.

Die Ablesung erfolgt nach 7-tägiger Inkubation durch visuelle Kontrolle der Entwicklung der Pilze oder durch die nicht vorhandene Entwicklung (0 % oder 100 % Wirksamkeit).

Das STARON-Nährmedium weist folgende Zusammensetzung auf:

Glucose	20	g
Pepton	6	g
Hefe-Extrakt	1	g
Maisquellflüssigkeit	4	g
Natriumchlorid	0,5	g
Monokaliumphosphat	1	g
Magnesiumsulfat	0,5	g
Eisen(II)-sulfat	10	g
Wasser, ausreichend für	1	l

A) Untersuchung an Fusarium roseum

Unter Anwendung der vorstehenden Arbeitsweise stellt man fest, daß das fungistatische Niveau der Verbindungen A und B bei 25 bis 50 ppm liegt.

B) Untersuchung an Botrytis cinerea

Das fungistatische Niveau der Verbindungen A und B liegt bei 25 bis 50 ppm.

C) Untersuchung an Phoma Species

Das fungistatische Niveau der Verbindung A liegt bei 25 bis 50 ppm und das der Verbindung B bei 10 bis 25 ppm.

D) Untersuchung an Penicillium Roqueforti

Das fungistatische Niveau der Verbindung B liegt bei 150 bis 200 ppm.

E) Schlußfolgerung:

Die Verbindungen A und B weisen eine interessante anti-fungide Wirksamkeit gegenüber den untersuchten Fungi auf.

#### Beispiel 45

##### Herstellung eines emulgierbaren Konzentrats

Man stellt ein homogenes Gemisch her aus:

dem Isomeren A von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl- (1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabrom- äthyl)-cyclopropan-1-carboxylat	0,25 g
Piperonylbutoxid	1 g
Tween 80	0,25 g
Topanol A	0,1 g
Wasser	98,4 g

#### Beispiel 46

##### Herstellung eines emulgierbaren Konzentrats

Man vermischt innig:

das Isomere A von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl- (1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabrom- äthyl)-cyclopropan-1-carboxylat	0,015 g
Piperonylbutoxid	0,5 g
Topanol A	0,1 g
Xylol	99,385 g

#### Beispiel 47

##### Herstellung eines emulgierbaren Konzentrats

Man stellt ein homogenes Gemisch her aus:

dem Isomeren A von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl- (1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabrom- äthyl)-cyclopropan-1-carboxylat	1,5 g
Tween 80	20 g
Topanol A	0,1 g
Xylol	78,4 g



Beispiel 48

Herstellung einer räucherbaren Zusammensetzung

Man vermischt in homogener Weise:

das Isomere A von (S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(1',2',2',2'-tetrabrom-äthyl)-cyclopropan-1-carboxylat	0,25 g
Tabu-Pulver	25 g
Zedernblattpulver	40 g
Kiefernholzpulver	33,75 g
Brillant-Grün	0,5 g
p-Nitrophenol	0,5 g

Beispiel 49

Insektizide Zusammensetzung enthaltend eine Verbindung der Formel I

Man vermischt:

(R,S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(dl-cis-trans)-2,2-dimethyl-3-(2',2'-dichlor-1',2'-dibromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat	1 g
Piperonylbutoxid	8 g
Tween 80	1 g
Topanol A	0,1 g
Wasser	89,9 g

Beispiel 50

Akarizide Zusammensetzung enthaltend eine Verbindung der Formel I

Man stellt ein emulgierbares Konzentrat her aus	<u>Gew. -%</u>
(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat	20
Atlox 4851 (oxyäthyleniertes Triglycerid, kombiniert mit einem Sulfonat, Säure-Index: 1,5)	6,5
Atlox 4855 (oxyäthyleniertes Triglycerid, kombiniert mit einem Sulfonat, Säure-Index: 3)	3,3
Xylol	70,2

809812/1015

Beispiel 51Nematizide Zusammensetzung enthaltend eine Verbindung der Formel I

Man stellt ein emulgierbares Konzentrat zur Behandlung von Böden her, enthaltend

	<u>Gew.-%</u>
(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat	45
Atlox 4851 (oxyäthyleniertes Triglycerid, kombiniert mit einem Sulfonat, Säure-Index: 1,5)	6,4
Atlox 4855 (oxyäthyleniertes Triglycerid, kombiniert mit einem Sulfonat, Säure-Index: 3)	3,2
Xylol	45,4

Beispiel 52Ixodizide Zusammensetzung enthaltend eine Verbindung der Formel I

Man stellt eine Lösung der folgenden Zusammensetzung her:

Äquimolekulares Gemisch der Verbindungen $Y_1$ und $Y_2$	0,5 g
Polysorbat 80	10 g
Triton X 100	25 g
$\alpha$ -Tocopherolacetat	1 g
Äthanol, quantum satis ad	100 ml

Diese Lösung verwendet man zur äußerlichen Anwendung nach Verdünnung mit dem 50-fachen seines Volumens an Wasser.

Beispiel 53Ixodizide Zusammensetzung enthaltend eine Verbindung der Formel I

Man stellt eine injizierbare Lösung her, enthaltend ein Gemisch der Verbindungen $Y_1$ und $Y_2$	2 g
Piperonylbutoxid	6,65 g
$\alpha$ -Tocopherolacetat	0,33 g
öliger Excipient *), quantum satis ad	100 ccm <sup>3</sup>

2742546

- \*) Dieser ölige Excipient besteht aus 29 g Benzylbenzoat und Arachisöl in ausreichender Menge, um ein Gesamtvolumen von  $100 \text{ cm}^3$  zu ergeben.

#### Beispiel 54

##### Nahrungsmittelzusammensetzung für Tiere, enthaltend eine Verbindung der Formel I

Man verwendet als äquilibrierte Futtermittelbasis ein Futtermittel aus Mais, entwässerter Luzerne, Weizenstroh, Palmenkohl-Kuchen-Melasse, Harnstoff und einem mineralisch-vitaminischen Würzstoff.

Dieses Futtermittel enthält zumindest 11 % proteinhaltige rohe Materialien (wovon 2,8 % auf den Harnstoff entfallen); 2,5 % Fettmaterialien und maximal 15 % an Cellulosematerialien, 6 % mineralische Materialien und 13 % Feuchtigkeit.

Das verwendete Nahrungsmittel entspricht 82 Futter-Einheiten pro 100 kg und enthält pro 100 kg: 910 000 I.E. Vitamin A, 91 000 I.E. Vitamin D<sub>3</sub>, 156 mg Vitamin E und 150 mg Vitamin C.

Man bringt in dieses Futtermittel 0,04 kg  $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-(2',2',2',1'-tetrabromäthyl)-cyclopropan-1-carboxylat (Gemisch der Verbindungen Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub>) ein.

#### Beispiel 55

##### Antifungide Zusammensetzung

Man stellt eine Lösung her, enthaltend:

(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxybenzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[1',2',2',2'-(R,S)-tetrabromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat

50 g

Emcol H 300 B [Gemisch des Calciumsalzes von Alkylbenzolsulfonat (anionischer Teil) und Äthern von Polyoxyäthylen (nicht-ionischer Teil)]

80 g

Xylol

870 g

809812/1015

Beispiel 56

Antifungide Zusammensetzung

Man stellt ein benetzbares Pulver mit der folgenden Zusammensetzung her:

(S)- $\alpha$ -Cyano-3-phenoxy-benzyl-(1R-cis)-2,2-dimethyl-3-[2',2'-dichlor-1',2'-(R,S)-dibromäthyl]-cyclopropan-1-carboxylat	20	g
Ekapersol "S" 1)	15	g
Brecolane NVA 2)	0,5	g
Zeosil 39 3)	39,5	g
Vercosyl S 4)	25	g

- 1) Kondensationsprodukt von Natrium-naphthalinsulfonat
- 2) Natriumalkylnaphthalinsulfonat
- 3) Durch Ausfällung erhaltenes synthetisches hydratisiertes Siliciumdioxid
- 4) Kolloidales Kaolin

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**